BAND XVIII NEUE FOLGE LIEFERUNG 2
(Schlußlieferung)
BAND XII

Printed in Austria

MIKROCHEMIE

Internationales Archiv für deren Gesamtgebiet

Redigiert von

W. BÖTTGER, Leipzig / **F. EMICH**, Graz / **H. EPPINGER**, Wien / **F. FEIGL**, Wien
H. LIEB, Graz / **R. MOLISCH**, Wien / **F. PREGL** †, Graz / **R. WASICKY**, Wien.

Unter Mitwirkung von:

E. Abderhalden-Halle, H. Alber-New York, Y. Asahina-Tokio, G. Barger-Edinburgh, A. Benedetti-Pichler-New York, R. Berg-Königsberg, G. Bertrand-Paris, W. Blitz-Hannover, J. C. Bock-Milwaukee, E. M. Chamot-Ithaca, A. Dadieu-Graz, O. Dafert-Wien, G. Denigès-Bordeaux, J. Donau-Graz, J. Dubský-Brno, R. Eder-Zürich, S. Edlbacher-Basel, E. Eggriwe-Riga, R. Ehrenberg-Göttingen, H. v. Euler-Stockholm, F. K. v. Faber-München, Th. v. Fellenberg-Bern, B. Flaschenträger-Zürich, E. Freund-Wien, A. Friedrich-Wien, W. Gelmann-Hannover, W. C. de Graaf-Utrecht, F. Grassner-Ludwigshafen a. Rh., H. Gravestein-Delft, R. Grengg-Wien, F. L. Hahn-Quito, M. Haitinger-Wien, F. Haurowitz-Prag, K. Heller-Prag, J. Heyrovsky-Praha, L. van Itallie-Leiden, H. Jansch-Wien, S. Kakiuchi-Tokio, J. Kendall-Edinburgh, J. Kisser-Wien, G. Klein-Heidelberg, H. Kleinmann-Paris, P. D. C. Kley-Delft, F. Knoop-Tübingen, J. Knop-Brno, L. Kofler-Innsbruck, J. M. Kolthoff-Minneapolis, A. S. Komarowsky-Odessa, R. Lucas-Ludwigshafen a. Rh., G. Lunde-Stavanger, K. L. Maljaroff-Moskau, H. Mark-Wien, A. Martini-Rosario, J. W. Mathews-London, A. Mayrhofer-Wien, L. B. Mendel-New Haven, A. Miolati-Padova, R. Montequi-Santiago de Compostella, M. Nicloux-Strasbourg, J. B. Niederl-New York, C. J. van Nieuwenburg-Delft, W. Nonnenbruch-Prag, F. Paneth-London, J. K. Parnas-Lemberg, V. Patzelt-Wien, W. Pauli-Wien, E. Philippi-Innsbruck, L. Pincussen-Berlin, D. Prianischnikow-Moskau, H. Pribram-Prag, F. Rappaport-Wien, K. Rast-Leverkusen, F. E. Rauricli Sas-Madrid, P. Rona-Berlin, L. Rosenthaler-Bern, O. Ruff-Breslau, K. Scharrer-München, H. Schmalfuss-Hamburg, E. Schmitz-Breslau, N. Schoorl-Utrecht, F. Schulz-Jena, C. Schwarz-Wien, Y. Shibata-Tokio, H. Siedentopf-Jena, E. v. Skramlik-Jena, D. D. van Slyke-New York, A. Soltys-Graz, E. Späth-Wien, E. Starkenstein-Prag, Z. Stary-Prag, W. Stepp-Breslau, A. Stock-Karlsruhe, J. Stoklasa-Praha, K. Thomas-Leipzig, A. Tschermak-Seysenegg-Prag, A. Tschirch-Bern, C. Urbach-Prag, A. Viehoever-Philadelphia, P. Wenger-Genève, C. Weygand-Leipzig, S. W. Winkler-Budapest, H. Wintersteln-Istanbul, O. Wintersteiner-New York, F. Zaribnicky-Wien, R. Zeynek-Prag.

Inhaltsverzeichnis auf Seite IV.

Mikrochemie erscheint in zwangloser Folge — in Lieferungen von verschiedenem Umfange.

EMIL HAIM & CO.
WIEN UND LEIPZIG
1935

Wir empfehlen beiliegende Prospekte besonderer Beachtung

PAUL HAACK

Wien, IX./3, Garelligasse Nr. 4

Gegründet 1893

Telephon Nr. A-22-0-25 Postspark.-Konto 48.473

Alle Apparate für die quantitative organische Mikroanalyse

nach F. Pregl

Alle mikrochemischen Apparate und Behelfe

nach F. Emich

Behelfe zur Tüpfelanalyse

nach F. Feigl

Spezial-Reagenzien für analytische Chemie
Chemische und bakteriologische Apparate

Eigene Werkstätte für Glasbläserei, Ätzerei, Schleiferei, und Laboratoriums-Utensilien

ORIGINALABHANDLUNGEN.

THE MICROSCOPY OF THE AMINO ACIDS AND THEIR COMPOUNDS.

I. PHOSPHOTUNGSTATES AND PHOSPHOMOLYBDATES[1]

By

BURLINGAME BULLOCK and PAUL L. KIRK.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 13. Dezember 1934.)

The chemical microscopy of inorganic compounds has been so well developed[2] that it is easily possible to rapidly identify nearly any anion or cation with the microscope by observing the crystal forms of precipitates produced upon treatment with suitable reagents. That a similar complete system for identification of organic compounds is not available is chiefly due to the great diversity of such materials and the corresponding difficulty of adequate crystallographic classification. Considerable progress has been made in developing the systematic microscopy of certain rather restricted groups of organic compounds. A summary of a portion of the investigation of alkaloids from this standpoint is given by STEVENSON[3]. Additional studies of alkaloids have been made by L. ROSENTHALER[4], C. F. POE and J. E. SELLERS[5], and others. Various drugs have been similarly studied by L. ROSEN-

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California. We are indebted to the Cyrus M. Warren Fund of the American Academy of Arts and Sciences for the loan of a petrographic microscope.

[2] CHAMOT and MASON, "Handbook of Chemical Microscopy", 1931. BEHRENS and KLEY, „Mikro-Chemische Analyse", 1921.

[3] STEVENSON, "Microchemical Tests for Alkaloids", London, 1921.

[4] Pharmaz. Ztg. **76**, 524 (1931). Mikrochemie **13**, 317 (1933); **16**, 37 (1934).

[5] Journ. Amer. chem. Soc. **54**, 249 (1932). Ind. Eng. Chem., Analyt. Edit. **4**, 69 (1932).

THALER[4], C. STRZYZOWSKI and L. DEVERIN[6], A. KOFLER[7], H. J. SANDRUS and M. L. WILLARD[8], and others. Certain other types of organic compounds have been studied by L. ROSENTHALER[9].

This investigation is directed toward a complete study of amino acids and their compounds, both from the standpoint of their crystal forms as visually observed and their optical crystallographic characteristics which may frequently be used for identification when the crystal form is not characteristic. It is expected that the final result of this work will be the development of a complete microscopic system for identification of amino acids and their compounds.

Photomicrographs of most of the free amino acids have been recorded[10]. O. WERNER[11] has published studies of the copper salts of certain monoaminomonocarboxylic acids. Crystallographic and optical data for certain amino acids and some of their compounds have been published by G. TAKAHASHI, T. YAGINUMA and K. HAYAKAWA[12], T. YAGINUMA and K. J. HAYAKAWA[13], and Y. TAKAYAMA[14].

Nearly all of the known naturally occuring amino acids as well as certain synthetic ones which do not occur naturally were available for this investigation, and in all cases the attempt was made to form compounds of all the available amino acids with the reagent in question. Invariably a considerable number of such compounds could not be obtained in a satisfactory crystalline form. In certain cases there was obtained a solid precipitate of indefinable form which was not suitable for photography, or an oil which could not be crystallized on a microscope slide. With the exception of those few amino acids which were not available for study, all of the phosphotungstic and phosphomolybdic acid com-

---

[6] Helv. chim. Acta **16**, 1288 (1933).
[7] Mikrochemie **15**, 319 (1934).
[8] Mikrochemie **12**, 137 (1932).
[9] Pharmaz. Ztg. **76**, 888 (1931); ibid. 1301.
[10] MITCHELL and HAMILTON, "The Biochemistry of the Amino Acids", 1929.
[11] Mikrochemie **1**, 33 (1923).
[12] Proc. Imp. Acad., Tokyo, **7**, 57 (1931).
[13] Soc. Chem. Ind., Japan, **34**, 215, Sup. (1931).
[14] Journ. chem. Soc., Japan, **52**, 245 (1931).

pounds which could be obtained in crystalline form on the microscope slide are here reported. Optical data which is readily obtainable on the original preparation is also included in all cases.

Phosphotungstates.

General method of preparation:

A small drop of concentrated sulfuric acid was added to a large drop of saturated phosphotungstic acid on a microscope slide and the precipitate which formed was redissolved by stirring or by addition of a little water if necessary. The reagent solution was diluted with from one to four or five drops of water. To this was added either a crystal of solid amino acid or a drop of a solution of the amino acid being studied. The mixture was warmed almost to boiling, thus dissolving solid amino acid when present and aiding in the formation of the compound which would crystallize out on cooling in case the dilution was in the correct range. The particular dilution of the reagent which was necessary to obtain the best preparation was somewhat variable and had to be found by experience. Those amino acids which yielded particularly insoluble phosphotungstates—the hexone bases—required the greater dilution; i. e. four or five drops of water being added to the reagent. All other amino acids required less dilution, usually one or two drops being added. Sulfuric acid was added to the reagent since better results were obtained through its use, though the compound could in most cases be obtained without it. This is in accord with the finding of J. C. DRUMMOND[15], that the phosphotungstates of several of the amino acids were more completely precipitated in 10 to 20 per cent sulfuric acid.

The precipitate of the compound desired was in some cases not crystalline and only formed crystals when reprecipitated from its solution in a little hot water on the slide. This was performed without separation of the solid from the supernatent solution. With the exception of the phosphotungstates of proline and hydroxy-proline, the preparations were in all cases improved by such recrystallization which was consequently made a routine procedure. A number of the amino acids studied yielded a very

[15] Biochem. Journ. **12**, 5 (1918).

fine precipitate which could not be characterized even by recrystallization and were not satisfactory for identification purposes. These included aspartic acid, norvaline, α-amino-n-valeric acid, leucine, valine, hydroxy-valine, and isoleucine. No precipitates could be obtained from tryptophane, norleucine, glutamic acid, tyrosine, diiodotyrosine, norvaline, methionine, and dibromotyrosine. In all the above cases other methods of obtaining crystals in addition to the general method given were tried. These were uniformly unsuccessful. All amino acids used except glycine, isoserine, and methionine were the naturally occurring variety. Those mentioned were synthetic.

Results:—

Successful preparation of phosphotungstates of the following amino acids were made:

1. Alanine. With solution or solid amino acid, the general method of preparation gave, first, irregular shaped prisms with pointed ends, which were paired, and frequently showed a curvature with imperfect pairing on the convex side. These are shown in Plate I, Fig. 1. These developed into prisms having pointed or rounded ends frequently with the appearance of a partial lengthwise split, shown in Plate I, Fig. 2. Both forms were anisotropic, having parallel extinction and elongation (—).

2. Glycine. The glycine compound was best obtained with only slight dilution of the reagent, i. e. with 1 or 2 drops of water. Rather concentrated glycine solutions or solid glycine gave best results. Two forms were obtained, square thin isotropic plates, and rectangular plates shown in Plate I, Fig. 3. These were anisotropic, had parallel extinction and elongation (+). These sometimes started as thin, rectangular plates with broken ends, often occurring in clusters. They were anisotropic with parallel extinction.

3. Lysine. In common with the other hexone bases, lysine formed good preparations when used in rather high dilution. Radial clusters of needles were formed als shown in Plate I, Fig. 4, developing into clustered rectangular plates. These were anisotropic, with parallel extinction.

4. Arginine. The general method was used with rather

high dilution of reagent, i. e. with 5 or 6 drops of water. Clusters of needles developing plate-like ends were formed as shown in Plate I, Fig. 5. These were anisotropic, with parallel extinction.

5. Cystine. The general method was used with solid amino acid or solutions, diluting the reagent with 3 or 4 drops of water. The mixture required heat to form the compound and prevent cystine from crystallizing out. Recrystallization after heating gave clusters of needles developing plate-like ends, often pointed, shown in Plate I, Fig. 6. These were anisotropic, with parallel extinction and elongation (+).

6. Histidine. The general method used with considerable dilution of both amino acid and reagent, gave good results. The compound formed small radial clusters of needles similar to arginine phosphotungstates, similar to Plate I, Fig. 4, developing into plates which were often rectangular. They were anisotropic, with parallel extinction and elongation (+).

7. Isoserine. Solutions of isoserine did not give satisfactory preparations. With crystals of the amino acid, the general method used without heating yielded six sided plates having small similar plates developed on the flat surface, as shown in Plate I, Fig. 7.

8. Serine. The general method was applicable with little dilution, either with solid amino acid or solutions. Recrystallization from hot solution gave square flat plates and pointed irregular prisms shown in Plate 1, Fig. 8. Both forms were isotropic.

9. Proline. The general method was used in two ways. Either solid proline was allowed to stand in the reagent solution without heating, or a proline solution was used with heating. A fine white precipitate or oily drops formed first, followed by highly refractive, many faced crystals shown in Plate I, Fig. 9. These were anisotropic, with parallel extinction, showing a variety of interference colors. Elongation was indeterminable since the long axis could not be chosen by direct observation.

10. Hydroxy-proline. This amino acid behaved exactly as did proline, and yielded crystals which were usually indistinguishable from those of proline. There were present also a few isotropic pyramidal shaped crystals.

Phosphomolybdates.

General method of preparation:—

The method used for preparation of the phosphomolybdates was identical with that for phosphotungstates. Conditions of precipitation were less critical, so that preparations were more easily made with less rigid adherence to the strict method given. Amino acid solutions yielded poorer preparations that solid amino acids. The crystals formed with phosphomolybdic acid were, with the exception of isoserine, always yellow; in contrast to the phosphotungstates which were uniformly white. Without exception, the same amino acids which gave satisfactory preparations with phosphotungstic acid were successful with phosphomolybdic acid.

Results:—

1. Alanine. With solid amino acid, and less well with solutions, the general method using moderate dilution — with about 3 drops of water — yielded satisfactory crystals. These often started as irregular edged prisms which were pointed and curved, and often paired, shown in Plate II, Fig. 1. These developed into six sided prisms with occasional irregular edges and imperfect shapes as shown in Plate II, Fig. 1 and 2. They were anisotropic with parallel extinction.

2. Glycine. The general method was used with little dilution of reagent. Solid amino acid gave the better results, though solutions could be used. Heat was necessary, and recrystallization after dilution yielded the best preparations. The crystals obtained were rectangular and plate-like, grouping near the edge of the drop as shown in Plate II, Fig. 3. They were anisotropic with parallel extinction.

3. Arginine. Either arginine crystals or solutions readily yielded crystals of the compound. Neither the acid content nor the dilution of reagent were critical. Two types of crystals formed, the predominating type being loose clusters of rectangular plates shown in Plate II, Fig. 4. These were anisotropic with parallel extinction and elongation (+). There were also formed some prismatic crystals which were highly refractive, and anisotropic with parallel extinction.

4. Histidine. The general method with moderate dilution

could be used with either solid amino acid or solutions. This yielded radial clusters of needles developing into rectangular plates shown in Plate II, Fig. 5. They were anisotropic with parallel extinction.

5. Lysine. The general method was used with considerable dilution of the reagent and a small crystal of lysine or a little solution. Recrystallization from the hot solution yielded radial clusters of needles and isolated needles developing plate-like ends as shown in Plate II, Fig. 6. They were anisotropic with parallel extinction.

6. Cystine. The general method was used with either solid cystine or solution, and with very little dilution of the reagent solution. The application of heat was necessary, due to the low solubility of cystine. The crystals were similar to those of lysine, shown in Plate II, Fig. 6. They showed elongation (+).

7. Proline. Solid proline added to cold, undiluted reagent and allowed to stand for some time yielded crystals shown in Plate II, Fig. 7. These were highly refractive, multiple faced, and anisotropic with parallel extinction. In addition there were some isotropic prismatic forms.

8. Hydroxy-proline. Crystals formed with this amino acid were in all respects similar to those with proline, both with respect to mode of preparation and appearance.

9. Isoserine. Crystals of isoserine added to the undiluted reagent and allowed to stand in the cold gave elongated six-sided plates with smaller similar plates attached to the flat surfaces as shown in Plate II, Fig. 8. These were the only colorless phosphomolybdates obtained, the remainder being uniformly yellow in color.

10. Serine. The general method was used with little dilution of the reagent. Solid amino acid yielded better preparations than did solutions. Crystals were invariably formed on the edge of the drop. These were flat, square, isotropic plates with low refractive index, shown in Plate II, Fig. 9.

Magnifications of the photomicrographs reproduced are in all cases from $\times$ 50 to $\times$ 80, since the original magnifications were from $\times$ 110 to $\times$ 165.

The similarity of phosphotungstic and phosphomolybdic acids

would lead one to expect similarities between their compounds with the amino acids. This prediction is strikingly confirmed, both by the similarity of form of the analogous crystals and by the fact that successful preparations with the two reagents corresponded exactly with respect to the amino acids used. The most characteristic difference observed between the phosphotungstates and phosphomolybdates was the difference in color, i. e. the phosphomolybdates were almost invariable yellow.

We are indebted to Professor ADOLPH PABST of the Department of Geological Sciences for much assistance in the preparation of this publication.

Legends for Figures.

Plate I.

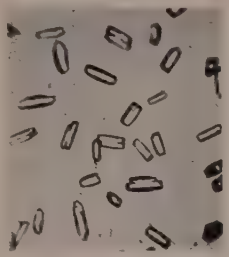
No. 1. Alanine with phosphotungstic acid. Early stage.
No. 2. Alanine with phosphotungstic acid. Later stage.
No. 3. Glycine with phosphotungstic acid.
No. 4. Lysine with phosphotungstic acid.
No. 5. Arginine with phosphotungstic acid.
No. 6. Cystine with phosphotungstic acid.
No. 7. Isoserine with phosphotungstic acid.
No. 8. Serine with phosphotungstic acid.
No. 9. Proline with phosphotungstic acid.

Plate II.

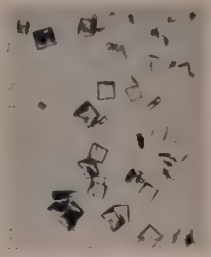
No. 1. Alanine with phosphomolybdic acid. Early stage.
No. 2. Alanine with phosphomolybdic acid. Later stage.
No. 3. Glycine with phosphomolybdic acid.
No. 4. Arginine with phosphomolybdic acid.
No. 5. Histidine with phosphomolybdic acid.
No. 6. Lysine with phosphomolybdic acid.
No. 7. Proline with phosphomolybdic acid.
No. 8. Isoserine with phosphomolybdic acid.
No. 9. Serine with phosphomolybdic acid.

B. Bullock and P. L. Kirk, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. I.

No. 1.



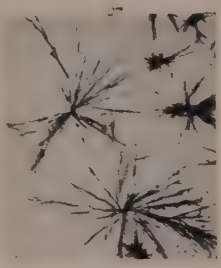
No. 2.



No. 3.

No. 4.

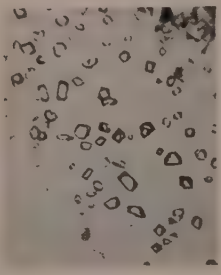
No. 5.



Nr. 6.

Nr. 7.

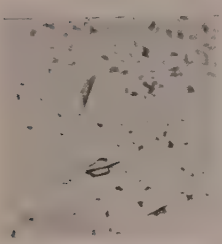
Nr. 8.



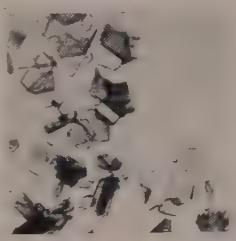
Nr. 9.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

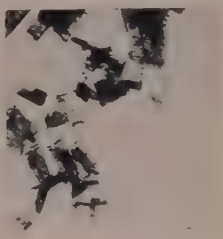
B. Bullock and P. L. Kirk, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. I.



No. 1.



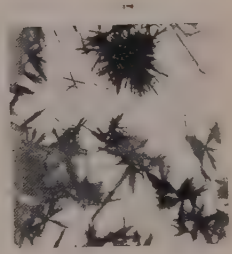
No. 2.



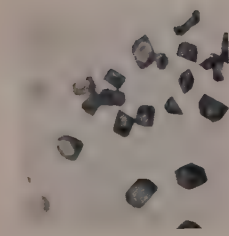
No. 3.

No. 4.

No. 5.

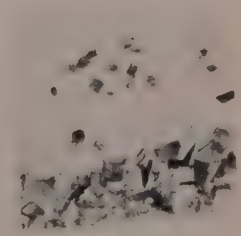


Nr. 6.



Nr. 7.

Nr. 8



Nr. 9.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds.

II. Picrates and Flavianates.[1]

By

B. L. Crosby and Paul L. Kirk.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 13. Dezember 1934.)

In view of the wide use of picric and flavianic acids in the separation and isolation of amino acids from mixtures, as relatively insoluble compounds, the study of these compounds should be especially desirable from the standpoint of the microscopist. In this paper is reported such a study. Included are the results of all successful attempts to prepare crystalline compounds of amino acids using the reagents named. Photo-micrographs are included for compounds of both series. The flavianates have also been studied from the standpoint of their optical crystallography, the results of which are also here reported. It is to be noted that in certain cases, the visual identification of the compound by crystal form alone is difficult or impossible, due to the similar crystal habits of these compounds. In every case which has been studied, the crystallographic data reported served to distinguish definitely between crystals of similar appearance.

No attempt has been made to carry out an exhaustive optical crystallographic investigation. This is usually too long a process to be useful for identification purposes alone, and it may be

[1] Aided by a grant from the research board of the University of California. We are indebted to the Cyrus M. Warren Fund of the American Academy of Arts and Sciences for the loan of a petrographic microscope.

subject to extreme difficulty if extended to all of the possible characteristics. Those properties which were readily observed and which serve as definite distinguishing characteristics are the indices of refraction, sign of elongation, and extinction position. These characteristics, being relatively easy to determine, are extremely useful for identification purposes—the aim of this investigation [2]).

Takahashi G., Yaginuma T., and Hayakawa K.[3]; Yaginuma T. and Hayakawa K.[4]; and Takayama Y.[5] have carried out petrographic investigation of certain of the free amino acids and some of their compounds. We have found no other data in the literature on the optical crystallography of amino acid compounds.

Picrates

General Method of Preparation:

The substances were in all cases prepared on a microscope slide and were photographed when satisfactory preparations could be obtained. The method of preparation was the same in all cases, as follows: To a drop of saturated solution of picric acid on the slide was added a crystal of solid amino acid. The drop was stirred to bring the amino acid into solution and warmed slightly in the case of the difficulty soluble amino acids. This produced a deeper color, in some cases a decided orange, as the amino acid was dissolved; and finally oily drops formed at the margin. The crystals appeared in these oily droplets. As the drop evaporated, excess picric acid would separate as regular hexagonal prisms, or as irregular curved prisms, suggestive of feathers and claws. On further concentration, the compound separated out. With the exceptions of aspartic acid, cystine, and tyrosine, crystals were obtained with all of the amino acids tried.

All amino acids used, with the exceptions of dibrom-tyrosine, diiodo-tyrosine, methionine, isoserine, and glycine, were the naturally occurring variety. Those mentioned were synthetic.

---

[2] Bullock, B., and Kirk, P. L.; (previous paper of this series).
[3] Imp. Acad. Tokyo, **7**, 1931.
[4] Journ. Soc. Chem. Ind., Japan, **34**, 215, Sup. (1931).
[5] Journ. Chem. Soc., Japan, **52**, 245 (1931).

Results:

Successful preparations of picrates of the following amino acids were made:

1. Alanine. Regular rosettes of long, slender, highly-refractive, deep-orange needles. Shown in Plate III, Fig. 1.

2. Arginine. Irregular rosettes of elongated, pale-yellow plates. Crystallized very slowly from the oil formed. (3—4 hours) Shown in Plate III, Fig. 2.

3. Dibrom-tyrosine. Very small sheaves and rosettes of lemon-yellow needles. Cristallization proceded almost as rapidly as the dibrom-tyrosine went into solution. No apparent oil formation. Shown in Plate III, Fig. 3.

4. Dichlor-tyrosine. Sheaves and partial rosettes of slender needles. Shown in Plate III, Fig. 4.

5. Diiodo-tyrosine. Long light-orange needles. Some tendency to formation of loose sheaves. Shown in Plate III, Fig. 5.

6. Glutamic Acid. Thin, pale-yellow rhombic plates. Tendency to edge twinning to form closely-packed spheres. Heating was necessary. Shown in Plate III, Fig. 6.

7. Glycine. Regular pale-yellow hexagonal plates. Interference colors usually present. Shown in Plate III, Fig. 7.

8. Histidine. Short, yellow, rectangular needles. Tendency to formation of small sheaves. At the margin of the drop, the crystals were frequently laid down in parallel rows. Shown in Plate III, Fig. 8.

9. Hydroxy-proline. Slender, light-yellow, prismatic needles. Marked tendency toward grouping in brushes. Shown in Plate III, Fig. 9.

10. Hydroxy-valine. Thin, dark-yellow leaves; generally grouped in irregular rosettes. Shown in Plate III, Fig. 10.

11. Isoleucine. Sheaves and thin rosettes of slender, light-orange needles. Shown in Plate III, Fig. 11.

12. Isoserine. Deep-yellow, fern-like crystals. Shown in Plate IV, Fig. 12.

13. Leucine. Patches of somewhat frond-like yellow crystals. Shown in Plate IV, Fig. 13.

14. Lysine HCl. Dull-yellow, elongated, somewhat irregular plates with some tendency to the formation of loose sheaves. Shown in Plate IV, Fig. 14.

15. Methionine. Thin, somewhat irregular, rectangular, light-yellow plates. Did not crystallize very readily. Shown in Plate IV, Fig. 15.

16. Norleucine. Patches of dull-yellow, frond-like crystals. The fronds were preceded by a skeleton framework of very slender, pale-yellow needles. Shown in Plate IV, Fig. 16.

17. Norvaline. Yellow prisms, with insertion twins forming crosses. Shown in Plate IV, Fig. 17.

18. Phenylalanine. Small, regular, rosettes of short dark-yellow needles. Crystallization was readily started by scratching the slide. Shown in Plate IV, Fig. 18.

19. Proline. Long, yellow, hexagonal prisms. Crystallized readily. Shown in Plate IV, Fig. 19.

20. Serine. Short hexagonal prisms, with a marked tendency to formation of insertion twins. Shown in Plate IV, Fig. 20.

21. Tryptophane. Reddish-orange plates that always clustered into spheres. Crystallized readily and rapidly. Shown in Plate IV, Fig. 21.

22. Valine. Small irregular yellow leaves which were not very satisfactory. Shown in Plate IV, Fig. 22.

Compounds of leucine, isoleucine, and norleucine crystallized very slowly from the dry oil film only after 5—6 hours so they were of little utility an identification system.

Flavianates

General Method of Study:

The crystal preparations of the flavianates of amino acids were made in the same way as described for the picrates. For optical crystallographic examination, the compound formed was recrystallized once or twice from water and allowed to dry on the slide from which crystals could be scraped when needed for study. Indices of refraction were determined by means of a calibrated set of

immersion media ranging in index from 1.40 to 1.778. The indices of refraction are accurate to ± 0.003 unless otherwise stated. The following symbols are used:

N_p = the index for fast ray.
N_g = the index for slow ray.

Glutamic acid, norleucine, and valine, produced crystals which were photographed, but were not satisfactory for petrographic study.

Alanine, glycine, cystine, dibrom-tyrosine, proline, hydroxy-proline, phenylalanine, hydroxy-valine, norvaline, serine, and iso-serine failed to yield crystals.

The photo-micrographs and crystallographic data are reported for the flavianates of the following amino acids.

1. Arginine. Thin elongated plates. End proliferation of crystals caused formation of moss-like clusters. Anisotropic; elongation (+); parallel extinction. $N_p > 1.778$, probably about 1.80. Moderate birefringence. N_g probably about 1.85. Shown in Plate V, Fig. 1.

2. Aspartic Acid. Slender yellow needles in loose rosettes. Unsuccessful in separating them for crystallographic examination. Shown in Plate V, Fig. 2.

3. Dichlor-tyrosine. Loose rosettes of fibrous yellow crystals. Anisotropic; elongation (—); parallel extinction. N_p 1.458; $N_g > 1.74 < 1.778$; about 1.75. Shown in Plate V, Fig. 3.

4. Diiodo-tyrosine. Small loose rosettes of fibrous yellow crystals. Anisotropic; elongation (--); parallel extinction. N_p 1.495; N_g 1.720. Similar to Plate V, Fig. 3.

5. Glutamic Acid. Very thin, elongated, pale-yellow hexagonal plates. Unsuccessful in separating for petrographic examination. Shown in Plate V, Fig. 4.

6. Histidine. Short lemon-yellow needles in small rosettes. Anisotropic; extinction 18°, ± 1°. N_p 1.546; N_g 1.735. Shown in Plate V, Fig. 5.

7. Isoleucine. Rosettes and ropes of slender, rather fibrous, yellow needles. Anisotropic; elongation (--); parallel extinction. N_p 1.616; N_g 1.666. Shown in Plate V, Fig. 6.

8. Leucine. Very small rosettes of slender yellow needles. Anisotropic; elongation (+); parallel extinction. N_p 1.60 ± .01. The index media dissolved the crystals. N_g 1.651. Shown in Plate V, Fig. 7.

9. Lysine. Rosettes of slender, almost fibrous, yellow needles. Anisotropic; elongation (—); parallel extinction. N_p 1.546; N_g 1.735. Similar to Plate V, Fig. 6.

10. Methionine. Sheaves and loose rosettes of yellow needles. Anisotropic; elongation (—); parallel extinction. N_p 1.635; N_g 1.683. Shown in Plate V, Fig. 8.

11. Norleucine. Short yellow needles in closely-packed rosettes. Unsuccessful in separating for petrographic examination. Shown in Plate V, Fig. 9.

12. Tryptophane. Rosettes of short yellow needles. Anisotropic; elongation (—); parallel extinction. N_p 1.493. N_g 1.778. Shown in Plate V, Fig. 10.

13. Tyrosine. Elongated, well-defined, bright-yellow prisms. Tendency to cluster into spheres. Anisotropic; elongation (—); parallel extinction. N_p 1.493; N_g 1.778. Shown in Plate V, Fig. 11.

14. Valine. Pale-yellow needles growing in flat, closely-packed eccentric rosettes, giving a rather shell-like appearance. Unsuccessful in separating for petrographic examination. Shown in Plate V, Fig. 12.

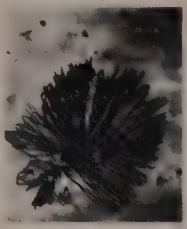
Photomicrographs shown in Plates III, IV and V represent magnification of from × 50 to × 80, original magnifications having varied only from × 110 to × 165.

It will be noted that there are reported only the refractive indices along two optic axes. It is not thereby inferred that these are the only refractive indices characteristic of the crystal, but rather that these two are those which can be determined on small crystals without a universal stage or a complete description of crystal form. Since most of the crystals encountered in this work are needles or long, narrow prisms or plates, it is nearly impossible to measure directly the refractive indices along the long axes.

In some cases, the crystal forms of the preparations shown are not themselves characteristic. The optical data given will serve to distinguish readily the particular crystal in every case studied.

B. L. Crosby and P. L. Kirk. The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. II.

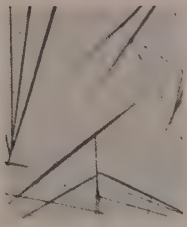
No. 1.



No. 2.

No. 3

No. 4.

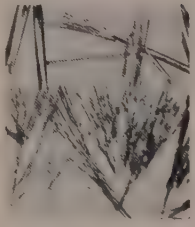


No. 5.

Nr. 6.

Nr. 7.

Nr. 8.



Nr. 9.

Nr. 10

Nr. 11.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

B. L. Crosby and P. L. Kirk. The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. II.

Nr. 12.

Nr. 13.

Nr. 14.

Nr. 15.

Nr. 16.

Nr. 17.

Nr. 18

Nr. 19.

Nr. 20.

Nr. 21.

Nr. 22.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

B. L. Crosby and **P. L. Kirk**, The Microscopy of the Amino Acids and their Compounds. II.

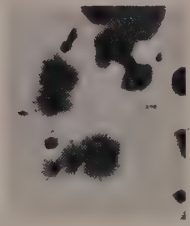
No. 1.

No. 2.

No. 3.

No. 4.

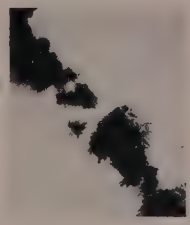
No. 5



Nr. 6.

Nr. 7.

Nr. 8.



Nr. 9.

Nr. 10.

Nr. 11.

Nr. 12.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

We are indebted to Professor A. PABST of the Department of Geological Sciences of the University of California for considerable assistance in connection with the optical crystallographic measurements.

Legends for Figures.

Plate III.

No. 1. Alanine with picric acid.
No. 2. Arginine with picric acid.
No. 3. Dibrom-tyrosine with picric acid.
No. 4. Dichlor-tyrosine with picric acid.
No. 5. Diiodo-tyrosine with picric acid.
No. 6. Glutamic acid with picric acid.
No. 7. Glycine with picric acid.
No. 8. Histidine with picric acid.
No. 9. Hydroxy-proline with picric acid.
No. 10. Hydroxy-valine with picric acid.
No. 11. Isoleucine with picric acid.

Plate IV.

No. 12. Isoserine with picric acid.
No. 13. Leucine with picric acid.
No. 14. Lysine with picric acid.
No. 15. Methionine with picric acid.
No. 16. Norleucine with picric acid.
No. 17. Norvaline with picric acid.
No. 18. Phenylalanine with picric acid.
No. 19. Proline with picric acid.
No. 20. Serine with picric acid.
No. 21. Tryptophane with picric acid.
No. 22. Valine with picric acid.

Plate V.

No. 1. Arginine with flavianic acid.
No. 2. Aspartic acid with flavianic acid.
No. 3. Dichlor-tyrosine with flavianic acid.
No. 4. Glutamic acid with flavianic acid.
No. 5. Histidine with flavianic acid.
No. 6. Isoleucine with flavianic acid.
No. 7. Leucine with flavianic acid.
No. 8. Methionine with flavianic acid.
No. 9. Norleucine with flavianic acid.
No. 10. Tryptophane with flavianic acid.
No. 11. Tyrosine with flavianic acid.
No. 12. Valine with flavianic acid.

Beiträge zur Mikrosilikatanalyse.

I. Bestimmung der Kieselsäure.

Von

Karl Schoklitsch.

Aus dem Medizinisch-Chemischen und dem Mineralogisch-Petrographischen Institut der Universität Graz.

(Eingelangt am 16. Mai 1935.)

1. Einleitung.

Für den mit Grammanalysen arbeitenden Silikatanalytiker dürfte die direkte Bestimmung der Silikatkieselsäure aus der salzsauren Lösung des Sodaaufschlusses die herkömmlichste und, bei Einhaltung der von W. F. Hillebrand[1], F. P. Treadwell[2], J. Jakob[3] u. a. gegebenen Vorschriften, wohl auch die genaueste sein.

Im Jahre 1932 veröffentlichten N. A. Tananajeff und F. I. Pertschik[4] eine neue, indirekte Methode der Makrokieselsäurebestimmung in Silikaten. Diese werden mit Flußsäure aufgeschlossen, das entstehende Siliziumtetrafluorid auf dem Wasserbad verjagt und die Fluoride durch Erhitzen mit Oxalsäure (190°—200°) zerstört. Durch nachfolgendes Glühen werden die Oxalate größtenteils in Oxyde verwandelt, der Rückstand hat aber keine bestimmte chemische Zusammensetzung. Er wird nun mit einer genau gewogenen Menge Natriummetaphosphat aufgeschmolzen (etwa das vierfache der Einwaage), wobei eine glasige Schmelze von Metaphosphat entsteht, in welcher die Oxyde gelöst sind. Nach Glühen bis zum konstanten Gewicht ergibt die Menge der ermittelten

[1] The Analysis of Silicate and Carbonate Rocks. (Bull. 700, U. S. Geol. Survey, Washington 1919.)

[2] Lehrbuch der analytischen Chemie II, 376 (1907).

[3] Anleitung zur chemischen Gesteinsanalyse, 1928, 2.

[4] Ztschr. analyt. Chem. 88, 348 (1932).

Oxyde, von der Silikateinwaage abgezogen, den gesuchten Kieselsäurewert.

Diese Methode liefert bei einem Gehalt von mehr als 5% Al_2O_3 im Silikat sehr fehlerhafte Resultate und ist daher für die Analyse der meisten Mineralien und Gesteine unbrauchbar. Sie wurde 1933 von G. T. Galfajan und W. M. Tarajan[5] dadurch verbessert, daß das Silikat mit Flußsäure und Schwefelsäure abgeraucht wird und damit die Fluoride in Sulfate übergeführt werden. Zur Einwaage wird ein Gramm verwendet und nach dem Abrauchen die trockene Masse mit 3 bis 4 Gramm Natriummetaphosphat, „welches man durch Glühen von chemisch reinem Phosphorsalz [$Na(NH_4)HPO_4$] bis zum konstanten Gewicht, herstellt", aufgeschmolzen und schließlich bis zur Gewichtskonstanz erhitzt. Die beiden Autoren erhielten mit dieser Methode bei Gegenwart von 7,52—28,58% Al_2O_3 sehr gute Resultate, bei einer Arbeitszeit von ca. 6 Stunden für eine Bestimmung.

In der Mikromineralanalyse, soweit diese überhaupt praktisch verwendet wird, geschah bisher die Kieselsäurebestimmung meist nach E. Schwarz von Bergkampf[6, 7] oder nach H. Hueber[8]. Ersterer verwendet das Emich'sche Filterstäbchen nach SiO_2-Abscheidung aus salpetersaurer Lösung (nach V. M. Goldschmidt), letzterer nimmt die Kieselsäure aus dem in Salzsäure gelösten Sodaaufschluß mit einem Platinfilterstäbchen auf. Während in den Arbeiten von Schwarz v. Bergkampf und Thurnwald-Benedetti-Pichler aus Vergleichsanalysen die Genauigkeit der gefundenen Kieselsäurewerte ersichtlich ist, fehlen bei Hueber makroanalytisch gewonnene Vergleichszahlen und damit genaue Anhaltspunkte für die Exaktheit der gewonnenen Resultate.

Da mir kein Platinfilterstäbchen zur Verfügung stand und eine möglichst zeitsparende SiO_2-Bestimmung angestrebt wurde, trachtete ich, die oben angeführte „Natriummetaphosphatmethode" für die Mikroanalyse nutzbar zu machen. Die Versuche wurden direkt mit folgenden Mineralien und Gesteinen begonnen, von denen voll-

[5] Ztschr. analyt. Chem. **92**, 417 (1933).

[6] Mikrochemie, Emich-Festschrift, 1930, 268.

[7] Hilde Thurnwald and A. A. Benedetti-Pichler, Gravimetric Microanalysis of Beryllium Silicate Rocks (Mikrochemie **11**, 200 [1932]).

[8] Min. Petrogr. Mitt. **43**, 84 (1933).

ständige Makroanalysen aus dem Mineralogisch-Petrographischen Institut vorlagen:

1. Granat aus dem Eklogit von Gertrusk (Saualpe).
2. Omphazit aus dem Eklogit von Gertrusk.
3. Hornblendefels vom Kruckelkopf (Schobergruppe).
4. Basalt von Stein bei Fürstenfeld (Steiermark).

Der Hornblendefels besteht fast nur aus Hornblende und der Basalt wurde wegen seiner Feinkörnigkeit ausgewählt, da es bei gröberkörnigen Gesteinen nicht ohne weiters möglich ist, einen aus 10 mg Pulver gewonnenen Analysenwert als Durchschnittswert für das Gestein anzunehmen. Im übrigen soll die praktische Anwendbarkeit der Mikrogesteinsanalyse noch besonders untersucht werden.

2. Untersuchung des Natriummetaphosphats.

Für die ersten Versuche wurden 10 mg Mineralpulver in einem kleinen Platintiegel (4.25 g) mit drei Tropfen verdünnter Schwefelsäure und 20 Tropfen reinster Flußsäure versetzt, über kleiner Flamme abgeraucht, mit etwa 80 mg $NaPO_3$ über offener Flamme niedergeschmolzen und versucht, Gewichtskonstanz zu erreichen. Dies war aber unmöglich und die Resultate stark schwankend. Es ergab sich, daß das Natriummetaphosphat die Fehlerquelle ist, die zunächst untersucht werden mußte.

Natriummetaphosphat[9] wird am einfachsten und reinsten durch Erhitzen und Schmelzen von chemisch reinem Phosphorsalz [$Na(NH_4)HPO_4$] gewonnen. Zur Abkühlung gießt man die Schmelze aus dem Platintiegel am besten auf eine reine Stahl- oder glasierte Porzellanplatte, wo sie dann zu einer farblosen, harten, glasklaren Schmelze erstarrt. Für den Gebrauch in kleine Stücke zerschlagen, muß $NaPO_3$ möglichst luftdicht verschlossen aufbewahrt werden.

Natriummetaphosphat (Schmelzintervall 335—350°) ist hygroskopisch, soll daher immer in frisch geglühtem Zustand verwendet werden. Nichteinhaltung dieser Vorschrift ist eine wichtige Fehlerquelle! Es wurde daher jeweils vor Gebrauch ein Stückchen $NaPO_3$

[9] Paul Pascal, Verschiedene Arbeiten über Metaphosphate (Bull. Soc. chim. France; Ref.: C. III, 1205 [1923]; I, 873 [1924]; I, 27 [1925]).

in einem kleinen Platinschöpferchen (4 mm Durchmesser) aufgeschmolzen und geglüht (ca. 3 Min.) und ein Platindraht in der Schmelze festerstarren gelassen. Nach Erkaltung wird der Schöpfer mit kleiner Flamme erhitzt, die nur randlich erweichte Schmelze kann, als Perle von gewünschter Größe am Draht festsitzend, herausgenommen und für den sofortigen Gebrauch mit kleiner spitzer Flamme heruntergeschmolzen werden. Dieser Vorgang ist notwendig, da ein sauberes Ausgießen so kleiner Schmelzmengen aus dem Schmelzgefäß unmöglich ist, er vereint auch die Entnahme der gewünschten $NaPO_3$-Menge mit praktisch garantierter Wasserfreiheit.

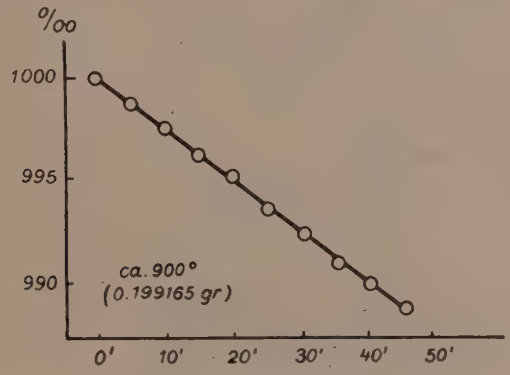


Abb. 1. Glühverlustdiagramm.

Versuche ergaben, daß Natriummetaphosphat, im Gegensatz zur allgemeinen Annahme, aus der Schmelze flüchtig ist und, zumindest für mikroanalytische Zwecke, nicht bis zu Gewichtskonstanz geglüht werden kann. Um es dennoch für diesen Zweck als Reagens verwenden zu können, wurden unter verschiedenen Versuchsbedingungen Glühverlust-Zeit-Diagramme aufgenommen. Einige davon seien nachstehend abgebildet[10].

Abb. 1 zeigt die Gewichtsabnahme von 0,199165 g $NaPO_3$ beim Glühen des Tiegels über offener Flamme eines starken Bunsen-

[10] Zur Temperaturbestimmung diente ein Platin-Platinrhodiumthermoelement, in Verbindung mit einem Präzisionsgalvanometer. Die Apparatur wurde mir vom Physik.-Chem. Inst. der Universität (Prof. Dr. R. Kremann) zur Verfügung gestellt, wofür an dieser Stelle bestens gedankt sei.

brenners (ca. 900°). Gewogen wurde in Abständen von je 5 Min., die Fortsetzung der Kurve nicht bestimmt.

Abb. 2 stellt die Abnahme von 0,066714 g $NaPO_3$, ebenfalls über offener Flamme (ca. 900°) dar. Die Schmelze war stark an der Tiegelwand emporgezogen, ihre Oberfläche nahm mit der Zeit zu, sehr starker Gewichtsverlust (Reduktion durch diffundierende Flammengase?).

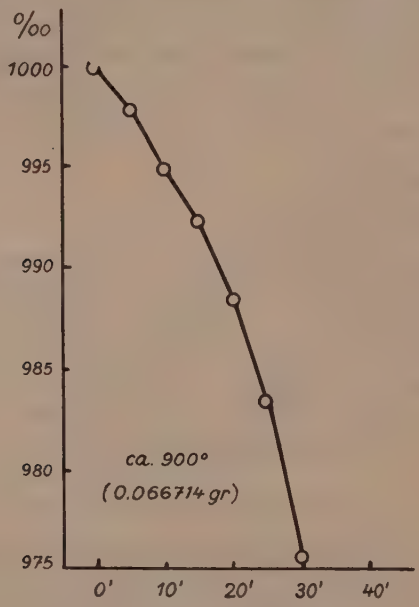


Abb. 2. Glühverlustdiagramm.

Diese beiden Diagramme zeigen die starke und scheinbar nicht gleichmäßige Gewichtsabnahme der Metaphosphatschmelze über offener Flamme; darum wurden die Bedingungen geändert und der Platintiegel nun nicht mehr direkt erhitzt. Er wurde auf einen großen Platindeckel gestellt und das Ganze zur Erreichung gleichmäßiger Temperaturen und zum Schutz vor Flammengasen mit einem Porzellantiegel überdeckt (Abb. 3). Die Vorteile einer solchen Anordnung könnten besser durch einen kleinen Elektroofen

erzielt werden, der aber leider nicht zur Verfügung stand. — Mehrere aufgenommene Diagramme (Abb. 4, 5) zeigen, daß unter diesen Versuchsbedingungen die Glühverluste des Natriummetaphosphats sehr gering und gleichmäßig sind, auch bei verschieden großen Einwaagen innerhalb des in Betracht kommenden Bereichs.

Um zu prüfen, ob die Größe des Tiegels einen wesentlichen Einfluß auf den Glühverlust hat, wurden außerdem 0,106582 g $NaPO_3$ in einem kleinen Platinschiffchen nach PREGL[11] geschmolzen und geglüht. Abb. 6 stellt das zugehörige Diagramm dar und zeigt praktisch denselben Verlust wie im bedeutend größeren Tiegel. Man kann demnach die Versuchsergebnisse, wie folgt, zusammenfassen:

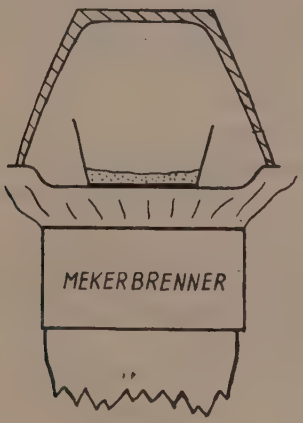


Abb. 3.

Das Natriummetaphospat ist unter den gegebenen Versuchsbedingungen (Temperaturen von 700—800°, Vermeidung einer offenen Flamme) merklich flüchtig, der Glühverlust ist bei konstanter Temperatur proportional der Erhitzungsdauer und beträgt pro Stunde rund 1,8—2,0‰ der Einwaage. Gewichtskonstanz ist überhaupt nicht erreichbar, der Glühverlust des Natriummetaphosphats ist bei der Auswertung des Resultats in Rechnung zu stellen, und für jede neue Versuchsanordnung (andere Temperaturen, anderer Tiegel) vorerst zu prüfen.

[11] FRITZ PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, Berlin 1917.

3. Kieselsäurebestimmung.

Besondere Sorgfalt wurde dem Aufschlusse der Silikate gewidmet. Um das Resultat berechnen zu können, muß der Glühverlust

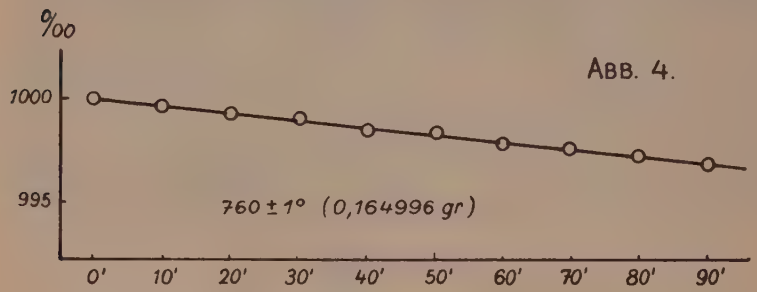


Abb. 4.

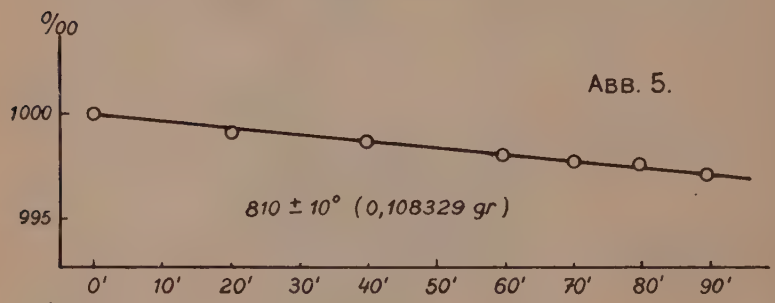


Abb. 5.

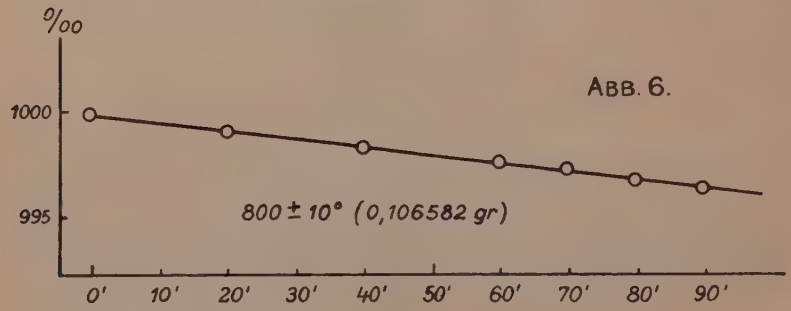


Abb. 6.

des Silikatpulvers genau bekannt sein, also alles Wasser und Kohlendioxyd vertrieben und die Ferro-, bzw. eventuelle Manganoverbindungen vollständig oxydiert werden.

So entstanden z. B. beim Granat (19,93% FeO) bei Aufschlüs-

sen mit Flußsäure und Schwefelsäure und nachherigem Abrauchen mit Schwefelsäure Fehler durch unvollständige FeO-Oxydation. Verwendung von Salpetersäure statt Schwefelsäure ergab ständig, wohl infolge mangelnder Glühbeständigkeit der Nitrate, zu geringe Oxyd- und daher zu hohe SiO_2-Werte. Schließlich wurden die Vorteile der oxydierenden Wirkung der Salpetersäure mit der Hitzebeständigkeit der Sulfate vereinigt und folgender Arbeitsgang als am günstigsten beibehalten:

Ungefähr 7—14 mg des in der Achatschale feinst zerriebenen Silikatpulvers werden in einem kleinen Platinschälchen oder -Tiegel mit 2 Tropfen verd. Schwefelsäure und 20 Tropfen reinster Flußsäure versetzt (Tiegelwand möglichst nicht benetzen) und auf einem umgekehrten Porzellanschälchen über kleiner Flamme vorsichtig abgeraucht. Um vollständiges Aufschließen zu gewährleisten, wurde derselbe Vorgang wiederholt. Darnach wird besonders sorgfältig, um ein Verspritzen zu vermeiden, mit 3 Tropfen konz. Salpetersäure abgeraucht und zuletzt mit 3 Tropfen verd. Schwefelsäure abgeraucht, bis keine weißen Dämpfe mehr entweichen. — Nun wird der Tiegel samt Inhalt gewogen, nach der bereits (S. 148) angegebenen Methode 0,18—0,13 g $NaPO_3$ zugefügt, wieder gewogen und darauf der Rückstand, wie bereits angegeben, mit dem Metaphosphat aufgeschmolzen. Dies muß in Tiegeln mit relativ großer Bodenfläche, hier etwa 1 cm^2, ziemlich lange dauern, da sonst die möglichst klein bemessene $NaPO_3$-Menge sich nicht vollständig im Schälchen ausbreitet und nicht mit allen Teilen der Sulfatkruste in Reaktion tritt. Sehr günstig erwies sich folgende Arbeitsweise:

Eine Stunde Glühen (700—800°), vier Minuten auf dem Kupferblock im Exsikkator und eine Minute in der Waage abkühlen (möglichst kurz, da sich bei sehr langsamem Wägen die Hygroskopizität des Metaphosphats bemerkbar machen kann), wägen; zehn Minuten glühen, abkühlen, wägen, wenn nötig den ganzen Vorgang nochmals wiederholen. Nach dieser Behandlung ist die Gewichtsabnahme praktisch meist auf den Glühverlust des Natriummetaphosphats gesunken, der Tiegelinhalt für unseren Zweck als „gewichtskonstant" anzunehmen. Die Analysenberechnung geschieht folgendermaßen:

Die Differenz aus der letzten Wägung und dem leeren Tiegel ergibt die Summe der Oxyde + $NaPO_3$. Davon die $NaPO_3$-Einwaage

abgezogen, ergibt die Summe dieser Oxyde selbst, und diese wieder von der Silikateinwaage abgezogen, stellt den gesuchten, aber noch zu korrigierenden SiO_2-Wert dar. Korrekturen: Der Glühverlust des Natriummetaphosphats muß auf Grund der aufgestellten Diagramme ermittelt und zur Oxydsumme addiert werden, ebenso der Glühverlust des Silikats. Der FeO-Oxydationswert verringert die Oxydsumme, wird also zur Kieselsäure addiert.

Kieselsäurebestimmungen bei Gegenwart von Fluor, Bor und viel Schwefel wurden nicht durchgeführt, für solche Fälle müßten Abänderungen geschaffen werden, wie dies auch bei der normalen Makroanalyse erforderlich ist.

Im Nachfolgenden sei ein Beispiel für eine vollständige Analysenberechnung angeführt:

Granat aus dem Eklogit (19,96% FeO, 0,14% H_2O, 38,48% SiO_2).

Leerer Tiegel	4,249562		0,136348
Voller Tiegel	4,263223	—	0,128009 Einwaage $NaPO_3$
Einwaage	0,013661 g		0,008339 Oxyde
4,272441	Tiegel n Abrauchen	+	0,000364 Glühverlust $NaPO_3$
— 4,400450	Tiegel n. + $NaPO_3$	—	0,008703 g Oxyde.
0,128009 g	Na-Metaphosphat		
4,386255	60′ glühen (800°)		0,013661 Silikateinwaage
4,386125	10′ glühen	—	0,008703 Oxyde
4,385968	10′ glühen		0,004958 g SiO_2 (36,31%)
4,385910	10′ glühen (konst.)		
			36,31% SiO_2
— 4,249562	leerer Tiegel	+	2,12% FeO-Oxydat. + Glühverlust
0,136348 g	Oxyde + $NaPO_3$		38,43% SiO_2 (Makro: 38,48%)

Es sind hier absichtlich alle Schritte der Rechnung dargestellt, um ihre Einfachheit zu zeigen. Die ganze Analyse erfordert $2^3/_4$ bis $3^1/_2$ Stunden, bedeutet also, da für eine gewöhnliche Makroanalyse fast 48 Stunden nötig sind, eine wesentliche Zeitersparnis. Diese macht, während eine größere Genauigkeit als mit dem Makroverfahren nicht erreichbar ist, den überragenden Vorteil dieser Methode aus. Sie ist für alle mit Flußsäure aufschließbaren Silikate, deren Glühverlust genau bekannt sein muß, ohne weiters anwendbar und gibt bei Berücksichtigung aller angegebenen Faktoren

sehr gute Resultate. Für Bor- und Fluorsilikate ist sie nicht ausgearbeitet.

Ergebnisse der durchgeführten Analysen:

	Mikrokieselsäurebestimmungen			Makrovergleichsanalysen			
				SiO_2	FeO	H_2O	CO_2
Basalt	44,71,	44,78,	45,06	44,91	5,25	4,74	1,49
Granat	38,68,	38,64,	38,71	38,56	19,93	0,14	—
Omphazit	52,56,	52,60,	52,89*	52,58	4,06	0,03	—
Hornbl. Fels	41,42	41,49		41,54	8,45	5,43	3,43

Für die Förderung dieser Studie bin ich Herrn Prof. Dr. F. Angel und vor allem Herrn Prof. Dr. H. Lieb, an dessen Institut sie ausgeführt wurde, sehr zu Dank verpflichtet.

Die Arbeiten auf dem Gebiete der Mikromineralanalyse sollen fortgesetzt werden.

* Beim Abrauchen etwas verspritzt, SiO_2 zu hoch. Absichtlich angeführt!

Über die Bestimmung von Vanadium im Felde.[1]

Von

W. A. Silbermintz und K. P. Florenzki.

Institut für mineralische Rohstoffe, Moskau.

(Eingelangt am 29. Mai 1935.)

Bei gelogischen, geochemischen und ähnlichen Untersuchungen werden vielfach Verfahren zur raschen Bestimmung von verschiedenen Elementen benötigt, die ohne Zuhilfenahme von komplizierten Apparaturen im Felde leicht ausführbar sein müssen. Hierzu gehören insbesondere Verfahren für Massenuntersuchungen von Probenserien bei der Untersuchung von Erzlagerstätten. In solchen Fällen kommt es viel weniger auf eine große Genauigkeit, als auf einen minimalen Zeit- und Materialaufwand an. Auch eine nicht ganz genaue Bestimmung eines Elementes in einer Serie von Proben kann oftmals zu wichtigen Schlüssen führen, die für den weiteren Gang der Untersuchung von Bedeutung sind.

In einigen unserer früheren Untersuchungen haben wir bereits derartige Verfahren benutzt, so z. B. bei der Bestimmung von Sulfiden in Gesteinen[2, 3, 4], durch Vergleich der Intensität von Sulfidflecken auf mit Bleiacetat getränktem Papier. Ein ähnliches Prinzip wurde von J. Kisser und K. Lettmayr[5] für die

[1] Aus dem russischen Manuskript übersetzt von E. Kronmann.

[2] J. W. Samoiloff und W. A. Silberminтz. Über den Schwefelwasserstoff in den Steinkohlenkalksteinen des Donezbeckens. Abhandl. d. Forsch. Inst. f. Miner. u. Petrogr. W. I. Moskau, 1925 (russ.).

[3] J. V. Samoyloff und W. A. Silberminz. Über Schwefelwasserstoff in Karbonkalksteinen des Donetzbeckens. Z. d. D. Geolog. Ges. **78**, 315 (1926).

[4] W. A. Silbermintz und K. F. Terentjewa. Über die Schwefelwasserstoffkalksteine des Donetzbeckens. Abh. d. Inst. f. Angew. Mineral. u. Metallurg. W. **30**, 1926 (russ.).

[5] Mikrochemie **12**, 235 (1932).

annähernde Bestimmung einer Reihe von Elementen vorgeschlagen. Ein sorgfältiges Studium des jetzt schon sehr umfangreichen Schrifttums über die Tüpfelanalyse wird zweifellos noch zu zahlreichen ähnlichen, annähernden quantitativen Bestimmungsverfahren führen.

Im Zusammenhange mit einer im Gange befindlichen Untersuchung der (im dortigen Gebiete weit verbreiteten) Vanadate Zentralasiens benötigten wir ein rasch ausführbares, wenn auch nicht sehr genaues Verfahren zur quantitativen Bestimmung kleiner Mengen Vanadium. Unserem neuen Verfahren legten wir den tüpfelanalytischen Vanadium-Nachweis von N. A. TANANAJEW[6] und F. FEIGL[7] zugrunde. Die Reaktion beruht im wesentlichen darauf, daß Verbindungen des fünfwertigen Vanadiums in salpetersaurer Lösung bis zur vierwertigen Oxydationsstufe reduziert werden, wobei gleichzeitig Anilin bis zu Emeraldin und weiterhin bis zu Anilinschwarz oxydiert wird. Die Färbungsintensität der sich hierbei bildenden Flecken entspricht dem Gehalte an V_2O_5 in der untersuchten Lösung.

Die Reaktion wird durch starke Oxydationsmittel, die mit Anilin ähnliche Produkte ergeben, gestört. Infolgedessen muß in Anwesenheit von Permanganaten, Chloraten, Chromaten u. a. die Lösung zwecks Reduktion mit konzentrierter Salzsäure gekocht werden. Fernerhin wird die Reaktion durch Wolfram, Molybdän und große Mengen gefärbter Salze, die die zu erwartende Färbung verdecken können, gestört.

Zur Beseitigung des störenden Einflusses von $FeCl_3$ benutzten wir eine Anilinlösung im Gemische mit Salz- und Phosphorsäure.

Zur Beseitigung des in Gegenwart großer Mengen Kupfer erscheinenden grellgelben Ringes genügt es, nach Ausführung der Reaktion einige Tropfen Wasser in den Mittelpunkt des Fleckens einzuführen.

Zur Ausführung der Reaktion werden demnach nachstehende Hilfsmittel benötigt:

1. Gesättigte Lösung von Anilin-Chlorhydrat in einem Gemische von Salz- (sp. Gew. 1,19) und Phosphorsäure (sp. Gew. 1,7) im

[6] N. A. TANANAEFF u. P. A. PANTSCHENKO. Chem. Centralbl. **1930**, I, 412.

[7] F. FEIGL. Quantitative Analyse mit Hilfe von Tüpfelreaktionen, II. Aufl., Leipzig, 1935.

Verhältnis 3 : 2. Die Lösung muß ganz klar und farblos sein. Wenn die zu untersuchenden Proben kein Eisen enthalten, dann genügt eine Lösung von Anilin in Salzsäure. Kleine Mengen Eisen können in diesem Falle durch zuvoriges Auftragen von Phosphorsalzlösung auf das Papier unschädlich gemacht werden.

2. Salpetersäure (sp. Gew. 1,2).

3. Vergleichslösung von V_2O_5, am vorteilhaftesten eine solche von Ammoniummetavanadat (NH_4VO_3) in Salpetersäure, und zwar enthaltend 1 g V_2O_5 in 100 ccm Lösung. Zur Herstellung derselben werden 1,285 g NH_4VO_3 bei Siedehitze in 100 ccm Salpetersäure (sp. Gew. 1,2) gelöst.

Nachstehend wird eine Tabelle zur Berechnung der Lösungskonzentration angeführt.

Gewichts-% an V_2O_5 in der Analysensubstanz	mg V_2O_5 in 1 ccm beim Lösen von 1 g Substanz in 5 g HNO_3	mg V_2O_5 in einem Tropfen (1/30 ccm) der zu untersuchenden Lösung	Die für den Vergleich erforderliche Verdünnung der Vergleichslösung-Vol. HNO_3
5	10	0,212	unverdünnt
2,5	5	0,166	1
1,0	2	0,066	4
0,5	1	0,0212	9
0,25	0,5	0,0166	19
0,1	0,2	0,0066	49
0,05	0,1	0,00212	99
0,025	0,05	0,00166	199

Die verdünnten Vergleichslösungen werden am vorteilhaftesten mit Hilfe einer Pipette auf einem Uhrglas hergestellt, indem ein Teil (Vol.) der Stammlösung mit der in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen Menge (Vol.) Salpetersäure gemischt wird.

Ausführung der Bestimmung.

Mit Hilfe einer Tropfflasche wird ein großer Tropfen der Anilinlösung auf ein Filter aufgetragen. Nachdem dieser vom Papier aufgesaugt worden ist, wird in dessen Mitte ein Tropfen der zu untersuchenden Lösung gegeben, wobei dafür zu sorgen ist, daß dieser

nicht zerfließe, sondern auf der Stelle aufgesaugt werde. Bei Anwesenheit von Vanadium erscheint eine blaugrüne Färbung. Eine gelbgrüne Färbung weist darauf hin, daß die Eisensalze nicht vollständig entfärbt wurden, ein grellgelber Rand, daß große Mengen Kupfer vorhanden sind. Je nach dem Vanadiumgehalt kann der zentrale Fleck verschieden gefärbt sein; durch Vergleich dieser Färbung mit derjenigen von Standardflecken wird die Menge des Vanadiums bestimmt.

Beim Vergleich ist die Ungleichmäßigkeit der Färbungsverteilung auf dem Fleck zu berücksichtigen, zu welchem Zweck auf das Papier mehrere Flecken aufgetragen werden und ein Mittelwert ausgesucht wird.

In Anwesenheit großer Mengen Kupfer und Eisen in der Probe wird ein Überschuß an Anilin und Phosphorsäure verwendet; die völlige Entfärbung der Eisensalze dauert nicht länger als 5 Minuten, worauf die Kupfersalze durch einige Tropfen Wasser entfernt werden und die vom Vanadium herbeigeführte Färbung deutlich hervortritt.

Da nach einiger Zeit ein Schwarzwerden der Flecken infolge weiterer Oxydation des Anilins eintritt, muß die Schätzung der Reaktionsintensität unmittelbar nach dem Versuch vorgenommen werden. Falls der erste Tropfen der Analysenlösung keine Färbung herbeiführt, muß das Auftragen des Tropfens auf dieselbe Stelle wiederholt werden.

Die Empfindlichkeitsgrenze beträgt nach F. Feigl 3 γ bei einer Grenzverdünnung von 1 : 16.000. Beim Nachweis von Vanadium in höheren Konzentrationen als 5% muß die Analysenlösung verdünnt werden. Für die Analyse wurde 1 g der Substanz mit 5 ccm Salpetersäure abwechselnd gekocht und abgekühlt, worauf nach Absitzen des Niederschlages mit der Pipette Proben entnommen wurden.

Bei langem Stehen der Lösung kann das Vanadium vom Niederschlag adsorbiert werden und muß in solchen Fällen hernach durch längeres Kochen wieder in Lösung gebracht werden.

Das vorgeschlagene Verfahren ermöglicht es, V_2O_5-Gehalte von 5, 2,5, 1, 0,5, 0,25 und 0,1% mit Leichtigkeit zu unterscheiden.

Im Falle von niedrigeren Konzentrationen muß entweder die

Lösung eingeengt oder es müssen mehrere Tropfen benutzt werden, damit die Reaktion deutlich erscheint.

Ein Vergleich unseres Verfahrens mit dem allgemein üblichen nach HILLEBRAND und dem kolorimetrischen ergab bei 21 Proben nur in zwei Fällen wesentliche Abweichungen; die Reaktion ist daher für solche Fälle zu empfehlen, wo rasche Ausführung und keine allzugroße Genauigkeit verlangt wird.

Ein Teil unserer Versuchsergebnisse sei nachstehend angeführt:

Lauf. Nr.	Benennung der Probe und Kollekt.-Nr.	V_2O_5 gefunden Unser Verfahren	Kolorimetr.
1	Steinkohlenasche Nr. 574, Tkwibuli, Georgien.	0,15	0,17
2	Steinkohlenasche Nr. 458, Petschora-Gebiet, Koll. von Prof. A. A. TSCHERNOW.	1,00	1,23
3	Asphaltit, Welichow, Baschkirien.	0,1—0,15	0,21
4	Dunkelgrauer Ton, Patrowa Gora bei Wytegora	0,05	0,04
5	Eisenerz Nr. 8, Kertsch.	0,05	(nach HILLEBR.) 0,08
6	Vanadinit, Sulejman-Saj.	12%	18% berechnet

Bei der Ausführung der Reaktion muß die Möglichkeit eines nicht vollständigen in-Lösung-gehens des Vanadiums oder auch sein Vorhandensein in niederer Wertigkeitsstufe berücksichtigt werden.

The Estimation of small Quantities of Magnesium Sulphate.

By

Max Möller and Gunver Schlegel.

The Department of Inorganic Chemistry for Chemists and Chemical Engineers.
Division for Quantitative Analysis.

The Royal Polytechnic Institute. Copenhagen. Denmark.

(Eingelangt am 3. Juni 1935.)

In a recent paper F. Emich [1] has indicated a method of involution for the estimation of small quantities of magnesium sulphate. The solution containing the quantity of magnesium sulphate to be estimated is precipitated with baryum hydroxide. A precipitate of barium sulphate and magnesium hydroxide is formed. After washing the precipitate, to remove the excess of barium hydroxide, the magnesium hydroxide is again transformed into the sulphate by the action of sulphuric acid, the excess of which is removed by evaporation. This process is then repeated again and again, until the weight of the precipitate has been increased by the precipitated barium sulphate to a quantity which may be weighed with sufficient accuracy.

In the micro-chemical educational laboratory of this institute a technique has been worked out for this estimation which gave fairly satisfactory results with solutions of pure magnesium sulphate.

A micro-beaker and a glass filtertube with asbestos filter (cleaned with chromic acid and with water) were weighed on a Kuhlmann's balance. A certain volume of a solution containing a known quantity of magnesium sulphate was added to the beaker

[1] Mikrochemie 8, 283 (1933).

and this placed inside a 3.3 cm. wide glass tube closed with rubber stoppers in both ends. The rubber stopper in top of the tube had holes fitted with narrow glass tubes, one for running a barium hydroxide solution into the micro-beaker, a second for running distilled water into it, a third connected the glass filtertube, which could be lowered down into the micro-beaker, with a filter pump and a fourth and fifth permitted to pass a current of an indifferent gas through the precipitation chamber to prevent a contamination with barium carbonate.

A current of pure hydrogen was passed through the precipitation chamber and the magnesium sulphate solution precipitated with a 0.03 molal solution of barium hydroxide which was perfectly free from carbonate (filtered through a filter of cotton wool). The precipitate was allowed to settle, the glass filtertube was then lowered down into the liquid, the filter pump turned on and the liquid filtered from the precipitate with very gentle suction. The precipitate was then washed carefully with water free from carbon dioxide, and the washing repeated until no trace of barium hydroxide could be detected in the wash-water and four to five times more.

The precipitation chamber was now disconnected and the beaker and filter taken out. The beaker was placed under a small bell-jar fitted with a tube for the connection with a filter pump and with a vertical glass tube out to the atmosphere. To this tube the tube the filter-tube was connected inside the bell-jar just above the beaker, and with a slight suction small portions of dilute sulphuric acid was washed through the filter, in a direction opposite the usual, to dissolve any magnesium hydroxide adhering to the asbestos filter, and the solution was collected in the beaker. It was then washed with small portions of water to remove the acid and also this was collected in the beaker.

Now the bell-jar was removed, the filtertube disconnected and placed on a clean glass plate under an inverted beaker. The aqueous solution of magnesium sulphate (with the precipitate of barium sulphate) in the micro-beaker was evaporated to dryness by placing the beaker in a quartz crucible over a burner, and the excess of sulphuric acid removed very carefully by a prolonged heating to about 325 °.

After cooling the beaker and filtertube were again placed in the precipitation chamber and the precipitation repeated as mentioned above, followed by a new washing of the filtertube and a new evaporation with sulphuric acid.

When this had been repeated a certain number of times the beaker and filtertube were heated together and, after cooling in a desiccator, weighed in the usual manner.

The results of some few estimations are given in the following table.

mg. $MgSO_4$ used	Number of Precipitations	Factor	Precipitate Weight in mg.	mg. $MgSO_4$ calculated	Error in per cent
0.0992	5	10.69	1.147	0.1073	+ 8.2
0.0992	5	10.69	1.089	0.1019	+ 2.7
0.0992	5	10.69	1.085	0.1015	+ 2.3
0.0525	10	20.40	1.116	0.0547	+ 4.2
0.0525	10	20.40	1.112	0.0545	+ 3.8

As it appears from the results the method may be of use in the estimation of magnesium, for instance in biological liquids, when only small quantities of the substance are available and when it is of great importance to be able to estimate the magnesium content. But the method is very slow and tedious.

We wish to thank the head of the Department, Professor Dr. J. A. Christiansen, for the kind interest he has taken in the work.

Der chemische Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren.

Von

H. Fritz,

Wien.

(Eingelangt am 5. Juni 1935.)

In einer kürzlich in dieser Zeitschrift veröffentlichten Arbeit[1] habe ich erwähnt, daß die chemische Untersuchung der Verspiegelung von Elektronenröhren praktisch wichtige Rückschlüsse auf das zu ihrer Herstellung verwendete Verfahren zu ziehen gestattet. Im Folgenden wird gezeigt, daß die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffgehaltes von Elektronenröhren-Verspiegelungen zum eindeutigen chemischen Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren praktisch Anwendung finden kann. Durch das Verspiegeln der Röhren werden bekanntlich die nach dem Pumpen noch vorhandenen Gasreste entfernt.

Zum besseren Verständnis der folgenden theoretischen Überlegungen seien nachstehend der Fabrikationsgang von Elektronenröhren und die sich im Verlaufe desselben abspielenden chemischen und physikalischen Vorgänge, soweit sie uns hier interessieren, kurz dargestellt. Die technische Herstellung der Elektronenröhren erfolgt bekanntlich in der Weise, daß der auf einem Glasfüßchen montierte Aufbau in einem Glaskolben eingeschmolzen und die luftgefüllten Röhren mit dem Pumpröhrchen[2] an die Glasrohranschlüsse des in einem heizbaren Pumpkasten befindlichen Pumprechens angeschmolzen werden. Die Röhren werden unter allmählichem Anheizen des Pumpkastens evakuiert, wobei die Temperatur bis auf 350° C gesteigert wird. Nach beendetem Pumpen werden

[1] Mikrochemie **17**, 191 (1935).

[2] Vgl. Mikrochemie **17**, 205, Abb. 3 (1935).

die Röhren durch Abschmelzen vom Pumprechen entfernt und sodann durch Erhitzen im Hochfrequenzmagnetfeld verspiegelt.

Um die Vorgänge, die sich während des Pumpens, bezw. während der Verspiegelung der Röhren abspielen, richtig beurteilen zu können, müssen Röhren, die o h n e Anwendung von Azid und solche, die m i t Anwendung von Azid hergestellt wurden, gesondert betrachtet werden. Während bei Thoriumröhren und bei Oxyd- bezw. sonstigen Röhren, die o h n e Anwendung von Aziden hergestellt wurden, die Verhältnisse einfach und übersichtlich sind, spielen sich bei Anwendung von Aziden ziemlich komplizierte Vorgänge ab.

Bei der zuerst genannten Klasse von Elektronenröhren ist im Augenblick des Abstechens von der Pumpe im Glasballon im wesentlichen ein Restgasgemisch n o r m a l e r L u f t z u s a m m e n s e t z u n g vorhanden[3]. Im Zeitpunkt der Verspiegelung solcher Röhren ist also im Glasballon nur Stickstoff in dem der vorhandenen Restluft entsprechenden Prozentsatz vorhanden, und zwar, da diese unter Hochvakuum stehen, in einer Größenordnung von wenigen Mikrogrammen. Die Verspiegelung der Röhren hat bekanntlich den Zweck, das nach dem Pumpen im Glasballon noch vorhandene Restgasgemisch durch chemische bezw. physikalische Bindung unschädlich zu machen. Dies wird dadurch erreicht, daß die metallischen Teile des Röhrenaufbaues im Hochfrequenzmagnetfeld erhitzt und dadurch das an der Außenseite der Anode angebrachte Magnesiummetall zum Verdampfen gebracht wird. Der Magnesiumdampf bindet die chemischen Bestandteile des Restgasgemisches und kondensiert sich an den kalten Teilen des Röhreninneren, also fast zur Gänze an der Innenseite des Glasballons. Der Verspiegelungsvorgang ist in wenigen Sekunden beendet, die dabei entstandenen Magnesiumverbindungen, vorwiegend aus Magnesiumoxyd und Magnesiumnitrid bestehend, werden vom Magnesiumdampf mitgerissen und größtenteils an der Innenseite des Glasballons der Röhre fixiert.

[3] Wurden zur Präparierung der Oxydfäden Erdalkalikarbonate verwendet, so kann das im Glasballon vorhandene Restgasgemisch einen bedeutenden Anteil Kohlendioxyd enthalten. Da für diese Betrachtungen jedoch lediglich der S t i c k s t o f f g e h a l t des Restgasgemisches von Interesse ist, können die sonstigen Bestandteile desselben hier außer Betracht bleiben.

Aus diesen Darlegungen ergibt sich, daß Elektronenröhren, die ohne Anwendung von Azid hergestellt wurden, in der Verspiegelung nur sehr geringe Stickstoffmengen enthalten. Mehrfach durchgeführte Untersuchungen an Thoriumröhren ergaben in Übereinstimmung mit der Theorie Stickstoffmengen von etwa 1 bis 2 γ pro Röhre.

Im Falle der Anwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren sind die sich abspielenden chemischen Vorgänge wesentlich komplizierter. Das Erdalkaliazid wird schon beim Montieren des Röhrenaufbaues an der Innenseite der Anode, meist in konzentrierter, wässeriger Lösung, aufgebracht. Da zumeist Bariumazid zur Verwendung gelangt, genügt es, sich die chemischen Eigenschaften dieser Verbindung in Erinnerung zu rufen. Bariumazid ist bekanntlich eine leicht zersetzliche Verbindung, welche bei höherer Temperatur unter Verpuffungserscheinungen in ihre Bestandteile zerfällt. Erfolgt die Verpuffung an der Luft, so verbrennt das freiwerdende Bariummetall unter Bildung von Bariumoxyd. Über die Art des Zerfalls von Bariumazid haben P. Günther, K. Andreew und A. Ringbom[4] eingehend berichtet. Nach diesen Untersuchungen setzt die Zersetzung des Bariumazids im Hochvakuum viel schneller ein als in Stickstoffatmosphäre, in beiden Fällen entsteht gleichviel Bariumnitrid, und zwar bei schneller Zersetzung wenig, bei langsamer Zersetzung viel Bariumnitrid, bis maximal 75%.

Die von mir durchgeführten vergleichenden Untersuchungen des Gesamt-Stickstoffgehaltes der Verspiegelung solcher Elektronenröhren, die unter Anwendung von Azid hergestellt wurden, bestätigen durchaus die Versuchsergebnisse von P. Günther, K. Andreew und A. Ringbom[5]. Wenn während des Pumpens der Röhren keine teilweise Wiedervereinigung des bei der thermischen Zersetzung des Bariumazids entstandenen Bariums und Stickstoffs zu Bariumnitrid stattfände, so dürfte der Stickstoffgehalt

[4] Z. Elektrochem. **36**, 211 (1930). Vgl. auch A. R. Hitch, J. am. Soc. **40**, 1203 (1918).

[5] Umgekehrt beweist die Arbeit von P. Günther, K. Andreew u. A. Ringbom die Richtigkeit der von mir schon Ende 1929 in einem Patentprozeß angewendeten und hier veröffentlichten Methode zum chemischen Nachweis der Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren.

der Verspiegelung von Elektronenröhren, die ohne bezw. mit Azid hergestellt wurden, keinen Unterschied aufweisen.

Es unterliegt keinem Zweifel, daß das im Röhreninnern befindliche Bariumazid während des Pumpens der Röhren unter den im Zeitpunkt des Zerfalles herrschenden physikalischen Verhältnissen teilweise in Bariumnitrid, möglicherweise über andere Barium-Stickstoffverbindungen von der Art, wie sie GÜNTHER, ANDREEW und RINGBOM beobachtet haben, umgewandelt wird. Da jedoch ein Teil des Bariumazids in Barium und Stickstoff zerfällt, ohne daß diese sich zu Bariumnitrid vereinigen und dieser Zerfall in einem Zeitpunkt erfolgt, in welchem bereits ein ziemliches Vakuum herrscht, so besteht das in der Röhre vorhandene Gasgemisch in diesem Augenblick fast zur Gänze aus Stickstoff, der durch die Pumpeinrichtungen zwar zum Großteil entfernt wird, ohne daß jedoch an der perzentuellen Zusammensetzung des Gasgemisches etwas geändert wird. Im Zeitpunkt der Verspiegelung der Röhren befinden sich also neben dem Restgasgemisch, welches fast zur Gänze aus Stickstoff besteht, noch beträchtliche Mengen von Bariumnitrid auf den Anoden, welche während der Erhitzung derselben im Hochfrequenzmagnetfeld endgültig in ihre Bestandteile zerlegt werden. Für unsere Überlegungen ist es gleichgültig, ob das vorhandene Bariumnitrid thermisch zersetzt wird oder ob es unzersetzt verdampft. Wichtig ist, daß das ursprünglich auf den metallischen Bestandteilen des Röhrenaufbaues befindlich gewesene Bariumnitrid bezw. dessen Stickstoff sich jedenfalls in der Verspiegelung der Röhre vorfindet. Dadurch erklärt sich der festgestellte bedeutende Unterschied im Stickstoffgehalt der Verspiegelung von Röhren, die ohne bezw. mit Azidanwendung hergestellt wurden. Es kann daher die Bestimmung des Stickstoffgehaltes von Elektronenröhren-Verspiegelungen zum Nachweis der Anwendung von Aziden bei ihrer Herstellung Anwendung finden.

Es ist klar, daß die Feststellung des Stickstoffgehaltes von Elektronenröhren-Verspiegelungen zur quantitativen Bestimmung der zur Anwendung gelangten Azidmenge unbrauchbar ist. Auf Grund der Untersuchungsergebnisse wird lediglich ausgesprochen werden können, ob viel oder wenig Azid Anwendung gefun-

den hat. Hierbei wird auch die Menge des in der Verspiegelung nachgewiesenen Erdalkalimetalls berücksichtigt werden müssen. da erst bei größeren Mengen von Azid Erdalkalimetall in der Verspiegelung nachweisbar ist. Es wäre sicherlich von Interesse, jene Azidmenge zu ermitteln, welche angewendet werden muß, um Erdalkalimetall — von Magnesium natürlich abgesehen — in der Verspiegelung erscheinen zu lassen.

Der Gang der Untersuchung gestaltet sich sehr einfach. Es ist vorteilhaft, wenigstens 2 Röhren zur Verfügung zu haben. Zur Vorprüfung auf Erdalkali in der Verspiegelung hat sich folgendes einfaches Verfahren sehr gut bewährt: Die Verspiegelung der zu untersuchenden ungeöffneten Originalröhre wird an einer Stelle über einem Bunsenbrenner erhitzt. Wird die erhitzte Stelle glasklar oder nur schwach gelblich, so ist außer Magnesium kein Erdalkalimetall oder höchstens Spuren davon in der Verspiegelung vorhanden. Wird die erhitzte Stelle dagegen braun und bleibt auch bei stärkerem Erhitzen so, dann sind größere Mengen von Erdalkali (Barium) in der Verspiegelung vorhanden. Die zu dieser Vorprüfung verwendete Röhre wird an der Luft geöffnet, und zwar zweckmäßig in der Weise, daß ein Loch in den Glasballon geschlagen wird, um bequem eine Geruchsprobe vornehmen zu können. Die Geruchsprobe liefert meist schon wichtige Anhaltspunkte für die weiteren Untersuchungen.

Die chemische Untersuchung des Belages des Glasballons bietet keine Schwierigkeiten und wird in bekannter Weise vorgenommen. Es empfiehlt sich, ganz besonders auf Anwesenheit von Erdalkalien (Barium, Strontium, Calzium) zu achten und zu deren Nachweis mikrochemische Methoden heranzuziehen. Bei der Auswertung der Untersuchungsergebnisse ist bei sehr schwach positivem Befund Vorsicht am Platze, da derselbe auch durch von den Glühkathoden infolge Erschütterungen oder dgl. losgelöste Spuren von Erdalkalioxyd bewirkt sein könnte.

Die zweite Röhre wird unter ammoniakfreiem Wasser geöffnet, zweckmäßig durch Abbrechen der Spitze des Pumpröhrchens, sodaß Wasser in das Röhreninnere einströmt. Dadurch wird die Zersetzung der im Belag vorhandenen Nitride des Magnesiums und gegebenen Falles der sonst noch vorhandenen Erdalkalimetalle

unter Bildung von Ammoniak bewirkt, der in bekannter Weise nach NESSLER kolorimetrisch bestimmt wird [6].

Der an sich bereits eindeutige Befund betreffend die Verwendung von Aziden bei der Herstellung von Elektronenröhren, welcher aus einem den Betrag von wenigen Mikrogrammen wesentlich übersteigenden Gesamt-Stickstoffgehalt der Verspiegelung gefolgert wird, kann durch Untersuchung der Anode noch bekräftigt werden. Die erfolgte Verwendung von Azid ist stets an weißen Flecken auf der Innenseite der Anode erkennbar, welche entweder in Kreisform (herrührend von dem aufgebrachten Tropfen Azidlösung) oder in Punktform verstreut (herrührend vom Versprühen der Azidlösung) wahrzunehmen sind [7]. Diese weißen Flecken bestehen aus Erdalkalioxyd und rühren davon her, daß Bariumazid stets Spuren von Bariumhydroxyd bezw. Bariumkarbonat enthält, welches beim Zerfall des Bariumazids während des Pumpens der Röhren auf der Anode zurückbleibt und während des Erhitzens der Anode im Bombarder in Erdalkalioxyd übergeht. Es muß jedoch ausdrücklich betont werden, daß die bloße Anwesenheit von weißen, bezw. dunkelgefärbten Flecken, auch wenn dieselben erdalkalioxydhältig sind, kein Beweis für die Anwendung von Azid bei der Herstellung der betreffenden Röhren ist. Dieser kann eindeutig und einwandfrei lediglich durch die Bestimmung des Gesamt-Stickstoffgehaltes der Verspiegelung erbracht werden und erscheint sichergestellt, wenn der gefundene Gesamtstickstoffgehalt der Verspiegelung das Normale von etwa 1 bis 2 Mikrogramm pro Röhre erheblich übersteigt.

Der Stickstoffgehalt der Verspiegelung von Elektronenröhren,

---

[6] Bei der eben beschriebenen Bestimmung des Gesamt-Stickstoffgehaltes der Verspiegelung von Elektronenröhren wird auch der auf den Glühkathoden von Oxydröhren in Form von Erdalkali-nitrid, -cyanid, -cyanamid vorhandene Stickstoff mitbestimmt. Der hierdurch gegebenen Falles bedingte Fehler ist aber zu vernachlässigen, weil im allgemeinen dieser Stickstoffgehalt unter der Erfassungsgrenze der Nessler'schen Reaktion liegt. Vgl. H. FRITZ, Mikrochemie **17**, 191 (1935).

[7] Bei derartigen Untersuchungen der Anode von Röhren verschiedener Provenienz wurden bei Röhren einer Erzeugerfirma auf derselben dunkelgefärbte Flecken festgestellt, welche Erdalkalioxyd und Kohlenstoff enthielten. Ob der Kohlenstoff einer Verunreinigung des verwendeten Azids oder einem absichtlichen Zustande entstammte, wurde nicht weiter untersucht.

die ohne Anwendung von Aziden hergestellt wurden, also etwa von Thoriumröhren, beträgt, wie bereits erwähnt wurde, nur etwa 1 bis 2 γ pro Röhre. Dieser Stickstoffgehalt der Verspiegelung stellt also das Normale für Elektronenröhren dar, die ohne Anwendung von Azid hergestellt wurden. Schlechtes Pumpen kann keine ins Gewicht fallenden Schwankungen des Stickstoffgehaltes verursachen, weil ja die richtige Evakuierung der Röhren sorgfältig überwacht wird. Daher kann ausgesprochen werden, daß ein das genannte Normale wesentlich übersteigender Gesamt-Stickstoffgehalt von Elektronenröhren-Verspiegelungen für die Anwendung von zersetzlichen, Stickstoff abgebenden Verbindungen bei der technischen Herstellung dieser Röhren beweisend ist. Als derartige Verbindungen kommen in erster Linie Azide, und zwar fast ausschließlich Bariumazid in Frage. Zu einer quantitativen Bestimmung der verwendeten Azidmenge ist die Stickstoffbestimmung der Verspiegelung nicht verwendbar. Wohl aber kann ausgesprochen werden, ob wenig oder viel Azid verwendet worden ist, je nachdem, ob der gefundene Stickstoffgehalt unter 100 γ pro Röhre oder einige hundert Mikrogramme pro Röhre beträgt.

Über eine Mikrozelle zur Messung elektrolytischer Leitfähigkeiten.

Von

Alfred Fink und Philipp Gross.

Aus dem I. Chem. Univ. Laboratorium in Wien.

(Eingelangt am 6. Juni 1935.)

Im folgenden berichten wir über unsere Erfahrungen mit einer Leitfähigkeitszelle von 0,45 bzw. 0,80 ccm Inhalt, die wir zur Untersuchung der Leitfähigkeit von Elektrolyten in schwerem Wasser benützen, in der Annahme, daß die Beschreibung der Zelle und ihrer Handhabung auch bei anderen Leitfähigkeitsmessungen, bei denen nur geringe Volumina zur Verfügung stehen, von Interesse ist.

Der elektrische Teil der Meßanordnung wurde schon früher verwendet und genau beschrieben[1].

Zur Messung der Leitfähigkeit der Lösungen wurden zwei einander ähnlich gebaute Leitfähigkeitszellen verwendet (Zelle I 0,80 ccm Inhalt, Zelle II 0,45 ccm Inhalt). Beide Zellen sind aus Jenaer Normalglas angefertigt und wurden vor Gebrauch gründlich gewässert. Die kleinere der beiden Zellen ist in Abb. 1 dargestellt.

Die Zelle besteht im wesentlichen aus einem zylindrischen Körper (H) von 4 mm Durchmesser und 1,5 cm Länge. An den beiden Enden schließen rechtwinkelig angesetzte Kapillaren von 0,8 mm lichter Weite an, die parallel dem Zellkörper aufwärts führen und

[1] W. Fink und Ph. Gross, Monatsh. f. Chem. **63**, 271 (1933).

an ihren umgebogenen Enden (b, c) verjüngt sind. In den Zellkörper sind zwei mit Sandstrahlgebläse mattierte Platinelektroden (e) von 3 mm Durchmesser und 1 cm Abstand der Scheibchen eingeschmolzen, deren Drähte (Durchmesser 1 mm) durch Glasüberzug bis zur Höhe der Kapillaren geschützt sind. An die Platindrähte der Elektroden sind (bei 1 und 4) Kupferdrähte von gleicher Stärke angelötet. Über die Kapillaren sind Gummi-

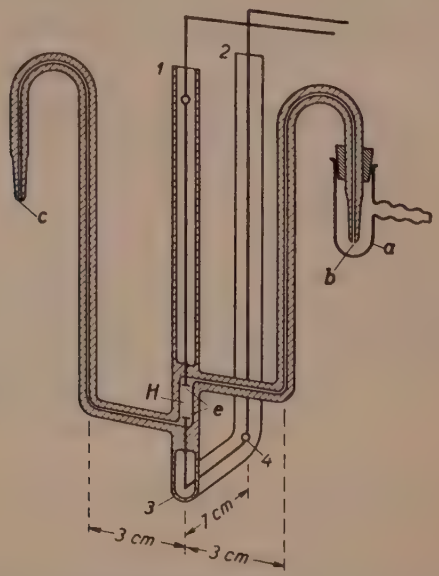


Abb. 1 Mikroleitfähigkeitszelle (Inhalt 0,45 ccm).

stopfen geschoben, auf welche entweder Glaskappen oder kleine Absaugeprouvetten (a) gesteckt werden können. Während die Glaskappen an den Kapillaren der Zelle zum Verschluß bei der Messung dienen, werden die kleinen Absauggefäße zur Bereitung der Lösung verwendet. Außerdem sind in die Absaugeprouvetten Schliffstopfen eingeschliffen, durch die sie, von der Zelle abgenommen, verschließbar sind, so daß sie als Wägegläschen verwendet werden können. Hiedurch wird bei Einwaagen, Herstellung

von Lösungen und ähnlichen Manipulationen mit der Lösung oder dem Lösungsmittel ein Arbeiten möglich, ohne daß die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels wesentlich beeinträchtigt wird.

Die Zelle befindet sich während der Messung in einem Thermostaten und wird darin von einem Ebonitgriff, der die beiden Kapillaren umschließt, gehalten.

Zur Bereitung von Lösungen verwendeten wir Kapillarpipetten von entsprechendem Inhalt.

Handelt es sich etwa darum, die Leitfähigkeit einer Lösung, von der nur wenig zur Verfügung steht (z. B. Leitfähigkeit eines bestimmten Lösungsmittels und Leitfähigkeit des Lösungsmittels nach einem bestimmten Zusatz) zu bestimmen, so wird in folgender Weise vorgegangen. Zuerst wird das Lösungsmittel zur Wägung und Messung seiner Leitfähigkeit in ein gewogenes Schliffgefäß gebracht, das an die Zelle angeschlossen wird, so daß die Spitze der Kapillare bis auf den Boden des Gefäßes reicht. Durch Neigen, allenfalls durch Einblasen oder Ansaugen wird die Lösung in die Zelle gehebert. Bei einiger Übung und richtigem Neigen kann man die Zelle, ohne daß hiebei Luftblasen eingeschlossen werden, füllen. Nach dieser Bestimmung der Eigenleitfähigkeit wird die Probe durch Saugen oder Blasen in das Schliffgefäßchen zurückgebracht, das Schliffgefäß als Wägegläschen für die Einwaage verwendet, und die Lösung neuerdings eingefüllt. Nach vollkommener Auflösung des Zusatzes kann durch mehrmaliges Einsaugen in die Zelle und Wiederausblasen eine gute Durchmischung erzielt werden. Da praktisch das ganze Lösungsmittel in die Zelle gesaugt werden kann, wird es in vielen Fällen einfacher und ohne Verlust des Lösungsmittels möglich sein, auf den in der Zelle zurückbleibenden Anteil zu verzichten und die Zelle zwischen 1. und 2. Messung zu waschen und trocknen.

Zur Eichung der Zellen wurden Kaliumchloridlösungen verwendet. Diese wurden aus Kaliumchlorid „KAHLBAUM, zur Analyse mit Garantieschein", welches aus Leitfähigkeitswasser zweimal umkristallisiert und bei Dunkelrotglut getrocknet wurde, mit Leitfähigkeitswasser bereitet.

Aus den Eichwerten für beide Zellen ist das Auftreten einer Änderung der Leitfähigkeitskapazität der Zellen mit dem Wider-

stand der eingefüllten Lösung ersichtlich. Wir sind deren Ursache, in Betracht kommen Parker-Effekt[2] und Polarisation an den Elektroden, nicht weiter nachgegangen, sondern haben die Zellkapazität bei allen den Widerständen bestimmt, bei denen Messungen beabsichtigt waren und die so ermittelten variablen Kapazitäten je nach dem Widerstand der Lösung verwendet[3]. Eine Tabelle über die von uns ermittelten Widerstände für beide Zellen führen wir an.

Tabelle.

ca. 0,1 n KCl (1000 Ω bzw. 700 Ω).

W	C_I	W_k	C_Ik	W	C_{II}	W_k	$C_{II}k$
1058,4	11,986	1058,4	11,986	—	—	—	—
1056,4	12,011	1056,4	12,011	—	—	—	—
1067,1	12,042	1067,1	12,042	666,3	7,5202	666,3	7,5202
Mittel:	12,013		12,013				

ca. 0,02 n KCl (5000 Ω bzw. 3000 Ω).

4954,5	11,824	—	—	—	—	—	—
4929,8	11,827	—	—	—	—	—	—
4887,4	11,803	4903,4	11,841	3023,0	7,3020	3037,6	7,3373
—	—	—	—	2844,9	7,3408	2848,5	7,3503
Mittel:	11,818				7,3214		7,3438

ca. 0,01 n KCl (10.000 Ω bzw. 6000 Ω).

9611,7	11,825	9642,7	11,836		—	—	—
9607,7	11,809	9644,7	11,854	—	—	—	—
9674,6	11,779	9489,6	11,798	5851,3	7,2774	5863,2	7,2920
—	—	—	—	5548,9	7,2742	5577,6	7,3117
Mittel:	11,804		11,838		7,2758		7,3018

W bedeutet den Widerstand nach der ersten Füllung, W_k dagegen den Widerstand nach erreichter Konstanz, C_I und C_Ik ist die Zellkapazität der Zelle I und C_{II} und $C_{II}k$ die der Zelle II, wobei sich der Index k ebenfalls auf die nach mehreren Füllungen erreichte Widerstandskonstanz bezieht.

[2] G. Jones und G. M. Bollinger, Journ. Amer. Chem. Soc. **53**, 411 (1931).

[3] Die Polarisation würde sicher stark abnehmen, wenn die Elektroden platiniert wären. Handelt es sich aber um die Untersuchungen an verdünnten Lösungen, so ist hievon wegen der dann auftretenden Adsorption abzuraten.

Aus der Tabelle ist ersichtlich, daß der Unterschied in der scheinbaren Zellkapazität recht beträchtlich ist.

Bei der Messung der Leitfähigkeit in so kleinen Gefäßen ist überdies darauf zu achten, daß in den verdünntesten Lösungen einerseits durch Adsorption, eine Konzentrationsabnahme eintreten wird, andererseits durch Aufnahme von unvermeidlichen Verunreinigungen aus dem Glas eine scheinbare Konzentrationserhöhung auftritt. Geht man so vor, daß man Lösungsmittel und Lösung ohne Zwischenreinigung und Trocknung der Zelle hintereinander einfüllt, so geht die Aufnahme aus dem Glas resp. aus den Verunreinigungen der Zelle in die Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels ein und braucht weiter nicht berücksichtigt zu werden. Die eventuell auftretende Adsorption am Glas kann an Proben desselben oder eines ähnlichen Stoffes, von dem größere Mengen zur Verfügung stehen, empirisch ermittelt werden. Übrigens machen die soeben besprochenen Fehler bei unseren Messungen nicht mehr als 0,2% aus.

Wie aus den in der Tabelle zusammengefaßten Eichwerten ersichtlich ist, ist die Reproduzierbarkeit bei der 0,1 n-Lösung im Mittel 0,3%, bei der 0,01 n-Lösung ebenfalls im Mittel 0.3%. Da eine derartige Genauigkeit in den meisten Fällen mit der rein elektrisch erreichbaren Genauigkeit übereinstimmt, sind wir hier den Ursachen nicht weiter nachgegangen.

Der aus der Messung bei der Konzentration c = 0.00623 nach der ONSAGER'schen Gleichung berechnete Wert für die Leitfähigkeit von HCl bei unendlicher Verdünung $\Lambda\infty$ stimmt mit dem aus der Summe der Ionenbeweglichkeiten für 18° berechneten[4] gut überein.

$\Lambda\infty$ gefunden	$\Lambda\infty$ berechnet
377.5	377.5

Die Übereinstimmung ist im Hinblick auf die geringe Menge und die kleine Konzentration der angewandten Lösung überraschend gut.

---

[4] H. FALKENHAGEN, Elektrolyte, Leipzig 1932 S. 75, auf den PARKER'schen Eichwert umgerechnet.

Mit den vorstehend beschriebenen Mikrozellen haben wir Messungen an Salzsäure und Perchlorsäure in Gemischen von schwerem und leichtem Wasser durchgeführt. Sie ergaben ein Absinken der Äquivalentleitfähigkeit bei unendlicher Verdünnung in Wasser von gewöhnlicher Isotopenzusammensetzung vom Wert 377,5 auf den Wert 250 für DCl in 100%igem Deuteriumoxyd[5]. Der Abfall erfolgt nicht geradlinig, sondern längs einer schwach nach unten gekrümmten Kurve.

[5] Über einen Vergleich mit den von G. N. Lewis und T. C. Doody erhaltenen Werten und eine Diskussion dieser Diskrepanz siehe A. Fink, Ph. Gross und H. Steiner, Monatsh. f. Chem., im Druck.

Dipicrylamine as a Micro-Reagent for Potassium, Rubidium and Caesium.

By

C. J. van Nieuwenburg and Miss T. van der Hoek.

Delft, The Technical University, Lab. Analytical Chemistry.

(Eingelangt am 17. Juni 1935.)

Two years ago N. S. Poluektoff[1] advocated in this Journal the use of a solution of dipicrylamine in sodium carbonate as a reagent for potassium. We found this reagent quite useful, in fact the best for the identification of small amounts of potassium

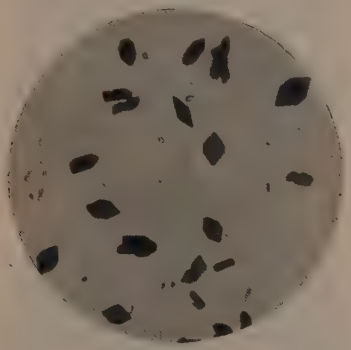


Fig. 1.
Potassium dipicrylaminate. 85 ×

in the course of the systematic analysis by means of drop reactions. However it is curious to see, that Poluektoff does not mention the fact, that the reagent is exceedingly useful just as well for the microchemical analysis by means of crystal precipitates.

Potassium dipicrylaminate crystallizes very easily in large rhombs or hexagons (10—100 μ) of a deep yellow colour and high birefringence (see fig. 1 and 2), whereas the sodium salt and

[1] Mikrochemie, **14**, 265 (1933/34).

the free acid itself only form a nearly structureless and hardly birefringent mass. Even from solutions too diluted to give a visible precipitate on the addition of the reagent, the crystalliza-

Fig. 2.
Potassium dipicrylaminate. 85×

tion is quite abundant and typical at the margin of the drop after some time. From concentrated solutions more dendritic, cross-like crystals are obtained. As, however, the solubility is consider-

Fig. 3.
Rubidium dipicrylaminate. 85×

ably increased with rising temperature, such irregular precipitates are easily recrystallized on the object glass. Scratching accelerates the separation of isolated, well-shaped crystals from supersaturated solutions.

The sensitivity of this reaction is very satisfactory. We obtained quite excellent positive results even from one small drop (1 mm^3) of a solution containing 100 γ of potassium per cm^3. The limit of sensitivity may be about 0,01 γ, certainly below 0,1 γ, which is about the minimum amount of potassium to yield a positive test with H_2PtCl_6 or with $HRbO_4$ under normal working conditions. In order to prevent contamination by potassium salts from the object glass, it is advisable, when testing for very small amounts such as 0,01—0,05 γ, to carry out the reaction on a sheet of cellophane.

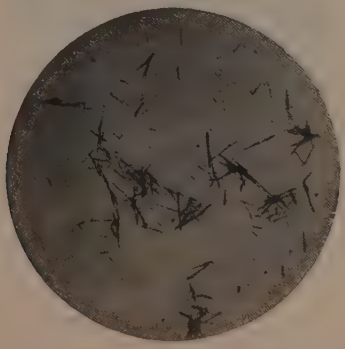


Fig. 4.
Caesium dipicrylaminate. 85×

Of course NH_4, Rb and Cs salts interfere, as they show a similar reaction. Na and Li do not. As the reagent is used in a sodium carbonate solution, the alkaline earths etc. must be removed beforehand by means of Na_2CO_3.

Rubidium gives the same reaction. As a rule the crystals are slightly smaller and more prismatic (see fig. 3), but the difference from potassium is not so striking as to enable us to show rubidium besides potassium. The limit of sensitivity is also about 0,01 γ.

On the other hand Caesium gives rise to the formation of two types of crystals, one quite like rubidium and another type, wholly different, consisting of long, fine needles, forming bundles, sheafs and star-like aggregates (see fig. 4), highly birefringent

with inclined extinction. The limit of sensitivity is again about 0,01 γ. When, however, the reaction is carried out in a medium consisting of equal parts of water and glycerol, the sensitivity is considerably less, but now only the latter type of crystals appears. Glycerol does not affect the crystal habitus of potassium and rubidium.

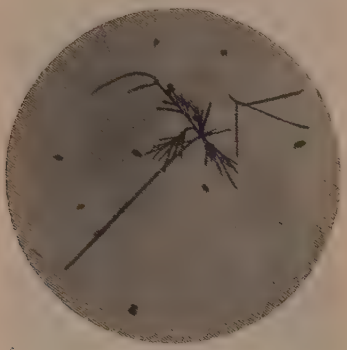


Fig. 5.
100 γ Cs
10 γ K
85 ×

In this way it is possible to show the presence of Cs besides Rb and K and otherwise. A small drop, containing the alkali metals, is evaporated to dryness on an object glass, taken up in a minimum of water, glycerol added and tested with the reagent. Needles show Cs, prisms, rhombs and hexagons show Rb and K. We could detect in this way 20 γ Cs besides 200 γ K or Rb and 10 γ K or Rb besides 100 γ Cs (see fig. 5).

A VOLUMETRIC MODIFICATION OF THE PREGL HALOGEN MICRO-COMBUSTION METHOD FOR ORGANIC IODINE.[1]

By

PAUL L. KIRK and KENNETH DOD.

From the Division of Biochemistry, University of California Medical School, Berkeley.

(Eingelangt am 21. Juni 1935.)

The volumetric method of KENDALL[2] and its modifications[3, 4, 5] for the determination of small amounts of iodine in biological materials has been successfully used for a considerable length of time. It does not appear, however, to have been used in conjunction with the PREGL[6] halide combustion method for microdetermination of iodine, though this method could be carried out more conveniently in a volumetric form, and with at least as great accuracy as is attainable with the standard gravimetric procedure. This paper reports such a modification which has proven itself both convenient and accurate, and which has also been successfully used in routine class work.

The volumetric method of determining the iodide formed in the combustion depends on the oxidation in feebly acid solution, of iodide ion to iodate, using bromine as oxidizing agent. If the acidity is very low, the iodide is quantitatively converted to iodate. The excess bromine is removed, excess potassium iodide is added, liberating free iodine equivalent to six times the original iodide ion present. This is titrated with standard thiosulfate solution.

Experimental.—The sample of iodine containing organic material was weighed to the nearest thousandth of a milligram.

[1] Aided by a grant from the Research Board of the University of California.

[2] E. C. KENDALL, Journ. Amer. Chem. Soc., **34**, 894 (1912); Journ. Biol. Chem. **19**, 251 (1914).

[3] F. C. KELLY & A. D. HUSBAND, Biochem. Journ., **18**, 951 (1924).

[4] G. M. KARNS, Ind. Eng. Chem., Anal Ed., **4**, 375 (1932).

[5] E. J. BAUMANN & N. METZGER, Journ. Biol. Chem., **98**, 405 (1932).

[6] F. PREGL, „Quantitative Organic Microanalysis", 2d Eng. Ed., Phila., 1924.

in a micro boat, and burned in a stream of oxygen as described by PREGL[6]. The absorption tube was fitted with a glass spiral instead of beads, and contained as absorbing medium, a mixture of 2 ml. of saturated sodium carbonate and 3 drops of strong sodium bisulfite solution free of halides. After the combustion, the absorption tube was rinsed out with 30 or 40 ml. of water in successive small portions, and 2 ml. of glacial acetic acid was added to neutralize the sodium carbonate and produce a buffered mildly acid solution. A little bromine was added to the cold solution and shaken until the solution became uniformly brown, after which it was heated to boiling for a short time, removing most of the bromine and considerable water. A little salicylic acid or preferably phenol was added to remove the last traces of bromine and 2 ml. of 10 N sulfuric acid added to definitely acidify the solution. To this was added 2 ml. of 1 per cent. potassium iodide solution and the iodine liberated was titrated with standard thiosulfate solution, approximately 0.01 N.

The iodine originally present corresponded to one-sixth of the amount equivalent to the thiosulfate used.

In order to test the applicability of the method, five compounds containing iodine in organic combination were analyzed. The results of these analyses are shown in Table I.

Table I

Substance	Sample	Titer 0.009645 N sodium thiosulfate	Iodine found	Content calc.	Error
	mg.	ml.	%	%	%
Iodoacetanilide	4.372	10.38	48.5	48.6	—0.2
	4.982	11.76	48.4	48.6	—0.4
	4.492	10.53	47.8	48.6	—1.6
	3.977	9.46	48.65	48.6	+0.1
	6.657	15.87	48.7	48.6	+0.2
	9.138	21.72	48.6	48.6	0.0
	6.826	15.95	48.45	48.6	—0.3
β-Iodopropionic acid	3.662	11.42	63.7	63.5	+0.3
	4.439	13.82	63.6	63.5	+0.15
β-Iodoacetic acid	3.011	10.06	68.4	68.3	+0.15
	3.311	11.16	68.6	68.3	+0.4
Diiodobenzene	3.464	13.12	77.3	77.0	+0.4
	4.298	16.23	77.2	77.0	+0.3
o-Iodobenzoic acid	4.015	10.09	51.35	51.24	+0.2
	3.809	9.55	51.20	51.24	—0.1

In connection with the data given in Table I, it is to be noted that the only difficulties of any consequence in performing the analyses were encountered in the combustion proper, rather than in the determination of the resulting iodide. While this titration method has been used by us in connection with biological iodine determinations for a number of years, it was, nevertheless, felt that there was some danger of iodine loss during the bromine oxidation, and the subsequent removal of the excess bromine. Experiments were made to check this point and it was found that if the solution is boiled immediately after adding the bromine, iodine was lost up to 50 per cent. of the total. If the solution is uniformly brown before any heating takes place, theoretical recovery results. It was also practical, and not slower, to remove the excess bromine with a stream of air. This treatment did not change the recovery of iodine, and showed that the boiling is not a factor in the bromine oxidation of iodide to iodate. The only advantage of the boiling procedure was that it removed a part of the water and increased correspondingly the sharpness of the endpoint.

Sur le Microdosage du Cadmium au Moyen de L'o-Oxyquinoleine.[1]

PAR

P. Wenger, CH. Cimerman et M. Wyszewianska.

Laboratoire d'analyse microchimique de l'Université de Genève.

(Eingelangt am 24. Juni 1935.)

L'o-oxyquinoléine donne avec le cation cadmium une précipitation quantitative, en milieu légèrement acétique, tamponé avec de l'acétate de sodium. Le précipité a la formule:

$$Cd\ (C_9H_6ON)_2 \cdot 2\ H_2O.$$

Entre 120°—130°, le composé perd ses 2 molécules d'eau.

La méthode macrochimique du dosage de cet élément établie par R. Berg[2] est actuellement une des meilleures parmi toutes les méthodes existantes. Il nous a donc semblé intéressant d'essayer d'établir une microméthode pour le dosage de petites quantités de cadmium de l'ordre de mgr., en appliquant une technique microchimique. Nous avons choisi la technique d'Emich, au moyen de la baguette microfiltrante[3].

Après l'étude des différents facteurs qui jouent un rôle dans ce dosage, soit:

1. la quantité de Cadmium,
2. le volume,
3. le p_H
4. la concentration et la quantité de réactif,
5. le liquide de lavage,
6. la température et la durée de séchage,

nous avons établi la microméthode suivante:

[1] Communication a été faite de cette méthode à la séance du 20 juin 1935 de la Société de Physique et d'Histoire Naturelle de Genève.

[2] R. Berg, Ztschr. analyt. Chem. **71**, 321 (1927).

[3] F. Emich, Lehrbuch der Mikrochemie, 2me édit., Berlin 1926, pag. 84.

La solution de 2 cm³, neutre ou légèrement acide, contenant 1—3 mgr. de cation cadmium, est introduite dans un micro-becher de verre Iéna, dont les dimensions sont: hauteur 55 mm., diamètre 18 mm. On ajoute 1 goutte d'indicateur universel de MERCK, 1 goutte d'une solution de carbonate de sodium à 3% et 2—3 gouttes d'acide acétique à 3%, pour redissoudre le trouble ou précipité formé par le carbonate de sodium. On introduit 6—10 gouttes d'une solution d'acétate de sodium à 40% jusqu'à ce que l'indicateur de MERCK indique le p_H 6—7. On chauffe sur une plaque chauffante jusqu'à 80—90° et l'on ajoute goutte à goutte un excès d'une solution alcoolique à 2% de l'o-oxyquinoléine (quantité à peu près triple de la quantité théorique). On agite, on chauffe sur la plaque chauffante jusqu'à commencement de l'ébullition, on laisse déposer 15 minutes et on filtre au moyen de la baguette microfiltrante en porcelaine[4] en aspirant doucement avec la trompe.

On lave deux fois avec l'eau chaude et 2 fois avec l'eau froide, en employant chaque fois 1 cm³. On sèche le becher avec la baguette dans l'étuve de BENEDETTI-PICHLER[5] à 120°—130° pendant 15 minutes. Après refroidissement on essuie le becher avec une flanelle humide et deux peaux de chamois. On laisse reposer sur un bloc de nickel pendant 15 minutes à côté de la balance, 5 minutes sur le plateau de la balance et on pèse à la 20me minute.

Voici à titre de renseignements quelques résultats, tirés de nombreuses analyses faites par cette méthode:

Essai Nr.	cm³ de sol. titrée de Cadmium	Quantité de Cadmium théorique en mgr.	Poids du précipité obtenu en mgr.	Quantité de Cadmium trouvé en mg.	Différenze en mgr.
1	0,5	1,013	3,63	1,014	+ 0,001
2	0,5	1,013	3,63	1,014	+ 0,001
3	1	2,026	7,25	2,026	—
4	1	2,026	7,24	2,023	— 0,003
5	1,5	3,039	10,88	3,041	+ 0,002
6	1,5	3,039	10,90	3,046	+ 0,007

[4] F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum **65** (1931).

[5] BENEDETTI-PICHLER, Mikrochemie Pregl-Festschrift (1929) 6; F. EMICH, Mikrochemisches Praktikum, 2. Aufl., München 1931, S. 66.

Comme l'indique ce tableau, les résultats sont très précis.

Nettoyage des filtres. — Pour nettoyer les filtres, on dissout le précipité dans l'acide chlorhydrique dilué et chaud, on lave à l'eau et on sèche comme pour l'analyse.

Les dosages pour l'établissement de cette méthode ont été fait avec une solution de sulfate de cadmium ($Cd\ SO_4\ 8/3\ H_2O$) puriss. de MERCK, dont le titre a été établi par la macro-méthode de BERG[6].

Titre de la solution: 2,026 mgr./cm³.

[6] R. BERG, Loc. cit.

Über den Nachweis sehr geringer Mengen Phosphor und Phosphorwasserstoff.

Von

Ludwig Wolf, Werner Düsing und Andreas Martos.

Aus dem chem. Institut der Universität Berlin und University College, London.

(Eingelangt am 1. Mai 1935.)

Mit Hilfe der bekannten Methoden ist es ohne weiteres möglich, sehr geringe Mengen von Phosphor oder von Phosphorwasserstoff nachzuweisen, wenn die relative Konzentration dieser Stoffe verhältnismäßig hoch ist; es ist aber nicht möglich, diese Methoden dann anzuwenden, wenn die zu untersuchenden Stoffe in geringer Konzentration vorliegen. Im folgenden berichten wir über ein Verfahren, welches den Nachweis kleinster Phosphormengen in beliebiger Verdünnung gestattet; das Verfahren beruht auf der bekannten Eigenschaft des Phosphordampfes mit Silbernitrat unter Bildung eines schwarzen Phosphides zu reagieren. Schon Scheuer[1] hat zum Nachweis von Phosphor Filtrierpapier mit einer Lösung von Silbernitrat getränkt, um an einer eventuell auftretenden Schwärzung die Gegenwart von Phosphor zu erkennen. A. Stock[2] hat die Umsetzung mit Silbernitrat besonders für den Nachweis von Phosphin verwendet, indem er phosphinhaltiges Ammoniakgas durch eine einprozentige ammoniakalische Silbernitratlösung leitete und die Anwesenheit des Phosphins durch Verfärbung der Silbernitratlösung feststellte. Den Phosphingehalt des Gases bestimmte Stock durch die quantitative Analyse des Phosphorgehaltes im Niederschlag.

[1] A. **112**, 214 (1859).
[2] B. **41**, 1593 (1908).

Beim Durchleiten eines phosphinhaltigen Gases durch ammoniakalische Silbernitratlösung erscheint der Niederschlag in der ganzen Flüssigkeit verteilt. Es müssen demnach hinreichende Mengen Phosphor oder Phosphin zugegen sein, um eine merkbare Verfärbung der Flüssigkeit hervorzurufen. In 30 ccm ammonikalischer Silbernitratlösung kann man so etwa 0,05 mg Phosphor nachweisen. Verfeinern ließe sich diese Methode, indem man den Nachweis in Anlehnung an die GUTZEIT'sche[3] Arsenprobe durchführt. Man kann den zu untersuchenden Gasstrom gegen ein mit ammoniakalischer Silbernitratlösung getränktes Filtrierpapier leiten und auf diese Weise 2 bis 3 γ Phosphor einwandfrei erkennen. Diese Methode hat aber einen großen Nachteil, das Filtrierpapier trocknet leicht aus und damit büßt die Reaktion an Empfindlichkeit ein. Diese Filtrierpapiermethode nach GUTZEIT ist darum wegen der Gefahr des Austrocknens des Filtrierpapiers nur beschränkt brauchbar.

Unsere Bestrebungen gingen dahin, eine Anordnung zu finden, die es gestattet, den Niederschlag auf eine sehr kleine Fläche abzuscheiden und zwar unter solchen Bedingungen, daß die Stelle, an welcher die Abscheidung stattfindet, dauernd feucht gehalten wird. Diese Bedingung wird bei Anwendung der in Abb. 1 dargestellten Apparatur erfüllt. Hier ist „a" ein Kapillarrohr mit einer lichten Weite von 0,5 bis 1,2 mm. Das Kapillarrohr befindet sich in einem breiten Reagenzglas, welches mit einprozentiger, stark ammoniakalischer Silbernitratlösung gefüllt ist. Der Flüssigkeitsspiegel soll sich mindestens 50 mm über dem offenen Ende der Kapillare befinden. Um ein Zurücksteigen der Lösung in die Apparatur zu vermeiden, ist zwischen der Entnahmestelle und Kapillare ein Gefäß „A" eingeschaltet, dessen Volumen so groß bemessen ist, daß es die gesamte Silbernitratlösung aus dem Reagensglas aufnehmen kann.

Zum Nachweis läßt man den Gasstrom von „E" kommend durch eine Glaskapillare streichen und regelt die Strömungsgeschwindigkeit so, daß kein kontinuierlicher, sondern ein intermittierender Gasstrom die Kapillare passiert. Die Strömungsgeschwindigkeit muß demnach so eingestellt werden, daß die Flüssigkeit, nachdem

[3] GUTZEIT, Pharmaz. Ztg. **263** (1879).

sie durch das ausströmende Gas aus der Kapillare herausgedrückt ist, Zeit findet, in diese bis zu einer bestimmten Höhe wieder zurückzusteigen. Bei richtig geführtem Versuch pendelt also die Flüssigkeit in der Kapillare hin und her und steigt stets bis zur gleichen Höhe zurück. An dieser Stelle erfolgt die Abscheidung des Niederschlages. 1 γ Phosphor bezw. 0,5 γ Phosphin erzeugen so unabhängig von der Verdünnung eine deutlich sichtbare Bräunung. Der Nachweis von Arsenwasserstoff ist in analoger Weise durchführbar.

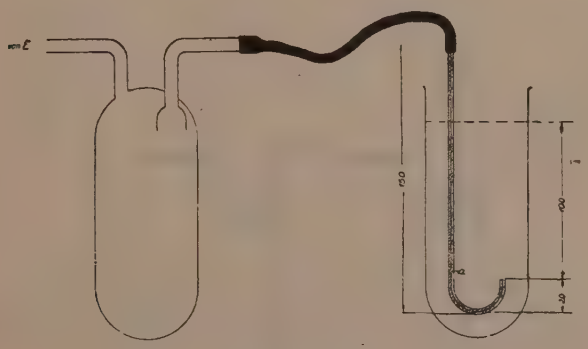


Abb. 1.

Eichung des Apparates für den Nachweis von Phosphor.

Um die Apparatur zu eichen, mußte ein Verfahren ausgearbeitet werden, welches die Bestimmung jener Phosphormenge gestattet, die in der Kapillare eine gerade noch sichtbare Schwärzung erzeugt. Da es kein quantitatives Verfahren gibt, welches den Nachweis so geringer Phosphormengen gestattet, wählten wir den Ausweg, ein bekanntes Vielfaches derjenigen Phosphormenge quantitativ zu bestimmen, welche noch gerade nachweisbar ist.

Zum Versuch wurde der Phosphordampf auf folgende Weise dargestellt: ein Porzellanschälchen (Durchmesser 30 mm) wurde mit Phosphor gefüllt in einen Philippsbecher, wie aus Abb. 2 ersichtlich, gebracht. Zuerst wurde der Phosphor unter Stickstoff geschmolzen und — nach dem Erstarren — ein Strom von reinem

Stickstoff bei konstanter Temperatur mit konstanter Geschwindigkeit darüber geleitet. Auf diese Weise wurde bei fünfmaliger Wiederholung die Stickstoffmenge und die Zeit bestimmt, welche erforderlich ist, bis eine sichtbare Schwärzung der Kapillare eintritt (Vorversuch).

Hierauf wird ein bestimmtes Vielfaches dieser Zeit Stickstoff mit der gleichen Geschwindigkeit über den Phosphor geleitet. Während dieser Zeit wird das Reagensglas statt mit Silbernitrat mit

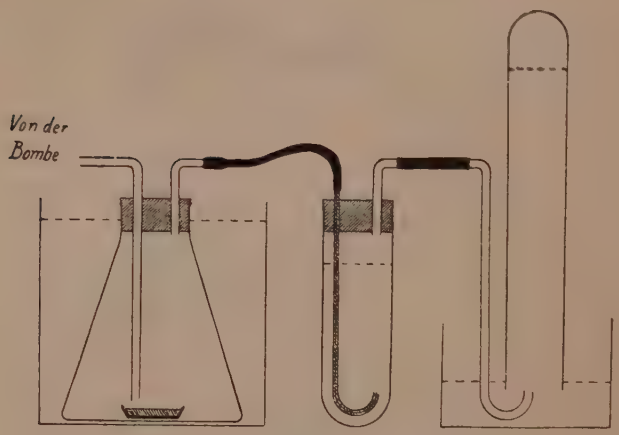


Abb. 2.

konzentrierter Salpetersäure beschickt. Der Phosphor muß quantitativ in der Salpetersäure zurückgehalten werden. Der entweichende Stickstoff muß also phosphorfrei sein. Zur Kontrolle wird das entweichende Gas in einem Eudiometerrohr aufgefangen, seine Menge bestimmt und auf Phosphorfreiheit geprüft (Hauptversuch).

Zum Nachversuch wird die Salpetersäure wieder durch ammoniakalische Silbernitratlösung ersetzt und genau wie beim Vorversuch diejenige Gasmenge und die Zeit bestimmt, welche gerade bis zur gut sichtbaren Schwärzung der Kapillare verstreicht. Die Ergebnisse zweier solcher Versuche zeigt nachstehende Tabelle.

	Versuch I		Versuch II	
	Lichte Weite der Kapillare 1,17 mm		Lichte Weite der Kapillare 0,83 mm	
	Schwärzung		Schwärzung	
	nach Sek.	nach Verbrauch von ccm N_2	nach Sek.	nach Verbrauch von ccm N_2
Vorversuch Nr. 1	165	13	120	5,3
„ „ 2	125	21	115	5,6
„ „ 3	135	15	117	5,5
„ „ 4	125	10	115	6,6
„ „ 5	130	11	115	5,5
Hauptversuch	26400	1820	38900	1650
Nachversuch Nr. 1	130	12	135	5
„ „ 2	125	12	125	5
„ „ 3	120	8	105	4
„ „ 4	110	9	115	6
„ „ 5	120	10	120	5

In der beim Hauptversuch vorgelegten Salpetersäure wird der zurückgehaltene Phosphor nach erfolgter Überführung in Phosphorsäure (zweimal Abrauchen mit konzentrierter Salpetersäure unter Zusatz von konzentrierter Salzsäure) mit Wasser aufgenommen, auf 20 ccm aufgefüllt, und der Phosphorgehalt in einem Colorimter nach DUBOSQ nach FISKE und SUBBAROF[4] bestimmt. Als Vergleichslösung diente in unserem Falle eine solche Phosphorsäurelösung, welche 0,08 mg Phosphor in 20 ccm enthielt. Die Analyse gab folgende Ergebnisse:

Versuch 1

Colorimetrische Messung: Vergleichslösung . . . . 20 mm
zu untersuchende Lösung . 11,65 mm
gef. 0,2105 mg P.

Versuch 2

Colorimetrische Messung: Vergleichslösung . . . . 20 mm
zu untersuchende Lösung . 7,6 mm
gef. 0,1373 mg P.

[4] Journ. biol.-chem. **66**, 375 (1925).

Die Phosphormenge, welche die Schwärzung verursacht, wurde aus obigen erhaltenen Daten nach zwei Verfahren berechnet:

1. aus der Anzahl ccm Stickstoff.
2. aus der Zeit.

1. Berechnung aus dem Stickstoffverbrauch.

	Versuch 1	Versuch 2
N_2 im Vorversuch im Mittel	13 ccm	5,7 ccm
N_2 im Nachversuch im Mittel	10 ccm	5 ccm
Mittel aus diesen beiden Werten (b)	11,5 ccm	5,3 ccm
N_2-verbrauch im Hauptversuch (a)	1820 ccm	1650 ccm
Anzahl der Nachweise (a : b)	158,2	311,3
Gefundene P-Menge	0,2105 mg	0,1373 mg
Empfindlichkeit	1 γ P	0,4 γ P

2. Berechnung aus der Zeitdauer.

	Versuch 1	Versuch 2
Mittel aus Vorvers.	132 Sek.	115 Sek.
Mittel aus d. Nachvers.	120 Sek.	120 Sek.
Mittel aus diesen beiden Werten (b)	126 Sek.	117 Sek.
Zeitdauer des Hauptvers. (a)	440 Min.	660 Min.
a : b	209,5	338,5
Pro Nachweis demnach:	1 γ P	0,4 γ P

Die Erfassungsgrenzen nach den Methoden von MITSCHERLICH (0,0042 mg P) und von SCHENK (0,004 mg P) sind nahezu die gleichen. Die hier beschriebene Methode ist im Gegensatz zu den anderen zum Nachweis des Phosphordampfes unabhängig von der Konzentration durchführbar. Es wird weder eine komplizierte Apparatur benötigt, noch ist der Raum zu verdunkeln. Die Methode ist so einfach, daß die Untersuchung mit einer geeichten Kapillare auch außerhalb des Laboratoriums glatt durchgeführt werden kann.

b) Eichung des Apparates für den Nachweis von Phosphin.

Das Phosphin wurde nach MESSINGER und ENGELS[5] aus Jodphosphonium und gewöhnlichem wasserhaltigem Äther hergestellt. Um das Phosphin frei von Luft zu erhalten, bedienten wir uns einer evakuierten Apparatur[6]. Zum Verdünnen verwendeten wir Ammoniak, mit welchem der abgemessene Phosphorwasserstoff gemeinsam mit flüssiger Luft kondensiert wurde. Um eine gründliche Durchmischung zu erreichen, wurde das Gemenge dreimal unter Luftabschluß aufgetaut. Zum Nachweis wurde die in Abb. 1 dargestellte Apparatur verwendet. Um ein gleichmäßiges Verdampfen des Ammoniaks zu gewährleisten, und ein regelmäßiges Hin- und Herpendeln der Flüssigkeit in der Kapillare zu erreichen, wurde ein Dewar-Gefäß (70 mm Durchmesser, 210 mm Länge) nur zur Hälfte mit einem Kohlensäure-Acetongemisch von —33 bis —40° gefüllt und das U-Rohr in dieses so eingesenkt, daß es das Kältegemisch nicht berührte. Durch entsprechende Einstellung der Entfernung zwischen U-Rohr und Kältemischung wurde die gewünschte Verdampfungsgeschwindigkeit eingestellt.

Die Ergebnisse zweier Versuchsreihen sind in den Tabellen 1 und 2 wiedergegeben.

Tabelle 1.

Lichte Weite der Kapillare: 1,17 mm.

Phosphingehalt der Gasmischung = 0,00033 mg PH_3/ccm = 0,0003012 mg P.

ccm Gas	Angewandt. γ PH_3	Beobachtung
19,10	5,9 γ	Die ganze Krümmung der Kapillare schwarz beschlagen.
5,94	1,8 γ	Lange Schwarzfärbung der Kapillare.
0,91	0,28 γ	Deutlicher schwarzer Anflug.
0,57	0,18 γ	Sehr schwacher Beschlag, keine eindeutige Reaktion.

[5] B. 21, 326 (1888).

[6] Eine ausführliche Beschreibung ist gegeben in der Inauguraldissertation von ANDREAS MARTOS, Berlin 1930: Zur Frage der Schwarzfärbung des elementaren Phosphors mit Ammoniak und über das Absorptionsspektrum des farblosen Phosphors.

Tabelle 2.

Lichte Weite der Kapillare: 0,83 mm.
Phosphingehalt der Gasmischung = 0,0002062 mg PH_3/ccm = 0,0001879 mg P.

ccm Gas	Angewandt. γ PH_3	Beobachtung
1,33	0,25 γ	Deutlich sichtbarer braunschwarzer Beschlag an einer Stelle.
1,08	0,20 γ	Schwacher, aber deutlicher braunschwarzer Beschlag.
0,34	0,06 γ	Schwache, aber deutliche Verfärbung an einer Stelle der Kapillare.

Die Empfindlichkeit des Nachweises ist natürlich von der lichten Weite der Kapillare abhängig; das gleiche gilt auch für den Nachweis des farblosen Phosphors.

Während mit der Kapillare von 1,17 mm lichter Weite 0,18 γ Phosphin sich nicht mehr eindeutig nachweisen lassen, kann mit einer Kapillare von einer lichten Weite von 0,83 mm 0,06 γ Phosphin glatt nachgewiesen werden. Durch die Wahl noch engerer Kapillaren wird es wohl möglich sein, die Empfindlichkeit noch weiter zu steigern.

Die Untersuchung wurde in Berlin am Chemischen Institut der Universität begonnen und am University College in London beendet.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. F. G. Donnan dafür zu danken, daß er es mir ermöglicht hat, meine Arbeit in seinem Institute zu beenden.

Methode zur Bestimmung von Schwermetallspuren in Mineralwässern

Von

K. Heller, G. Kuhla und F. Machek

Chemisches Laboratorium der Deutschen Universität in Prag.

I. Mitteilung.

(Eingelangt am 5. Juli 1935.)

Während bei den meisten Mineralwasseranalysen der Eisen-, Mangan- und auch Aluminiumgehalt bestimmt wird, sind Angaben über die Mengen anderer Schwermetalle recht spärlich. Von diesen wurde noch am häufigsten das Zink, sehr selten Blei, Zinn, Kobalt, Nickel[1] u. a. bestimmt. Der Grund für die verhältnismäßig seltene Durchführung derartiger Analysen mag darin zu suchen sein, daß diese nicht nur eine peinlich saubere Aufarbeitung großer Mengen[2] Wassers verlangten, sondern auch Schwierigkeiten verursachten, welche sich bei der quantitativen Trennung solcher Spuren von den in 10.000- bis 100.000-facher Menge vorhandenen Begleitstoffen (Alkalisalze, Calciumsalze etc.) ergaben. Eine quantitative sulfidische[2] Abscheidung sehr geringer Metallmengen kann durch die vielen Begleitstoffe verhindert werden. Es besteht zwar die Möglichkeit, diese Abscheidung durch Zusatz von Salzen gewisser Schwermetalle, welche selbst nicht zu bestimmen sind (z. B. Quecksilber), zu vervollständigen, doch erhöhen derartige Maßnahmen die ohnehin beträchtlichen Schwierigkeiten, bei den weiteren zur Isolierung der einzelnen Metalle notwendigen Operationen.

Im letzten Jahrzehnt hat der Ausbau spektrographischer Methoden die Möglichkeit geschaffen, in verhältnismäßig wenig Ausgangsmaterial geringe Mengen der verschiedensten Elemente nachzuweisen. Auf die Brauchbarkeit derartiger Methoden für die Mine-

[1] S. S. Miholic, Chemie der Erde 8, 440 (1933).

[2] J. Koenig, Chemie der Nahrungs- und Genußmittel, 3. Band, 3. Teil.

ralwasseranalyse hat neuerdings L. FRESENIUS[3] hingewiesen. Quantitative Bestimmungen wurden bisher selten durchgeführt und bedürfen von Fall zu Fall einer Ausarbeitung.

In vorliegender Arbeit wurde versucht, eine verhältnismäßig einfache Methode zur Bestimmung gewisser Schwermetallspuren auszuarbeiten. Nach S. S. MIHOLIČ[1] gibt das Mengenverhältnis der Metalle Kobalt, Nickel, Zinn, Blei und Zink Aufschluß über den Ursprung der Quellen, da ein Überwiegen von Kobalt und Nickel auf die archaische orogene Phase, ein solches von Zinn auf die variszische und schließlich ein Überwiegen von Blei und Zink auf die alpine orogene Phase hinweist. Wir haben vornehmlich die Möglichkeiten einer Bestimmung der genannten Metalle untersucht und auch das Verhalten anderer Stoffe geprüft. Die auszuarbeitende Methode sollte es ermöglichen, Metallmengen bis zu 10 γ auch dann quantitativ zu bestimmen, wenn diese als Beimengungen von 0,00002% neben den in Mineralwässern für gewöhnlich anwesenden Salzen vorhanden sind. Die Durchführung solcher Bestimmungen ohne chemische Trennung erscheint auf spektrographischem Wege nur in Einzelfällen möglich, auch dann, wenn man sich nur mit der Feststellung der Größenordnung begnügt. Soll aber die hier angestrebte Fehlerbreite von $\pm 10\%$ nicht überschritten werden, so versagen die spektrographischen Methoden. Auch alle anderen bekannten Methoden führen bestenfalls in Einzelfällen zu dem hier gesteckten Ziel und eine Trennung von den Begleitstoffen vor den eigentlichen Bestimmungen ist nicht zu vermeiden. Es war deshalb notwendig, Methoden 1. zur quantitativen Anreicherung der zu suchenden Spuren und 2. zur Bestimmung der letzteren auszuarbeiten, bezw. anzuwenden.

1. Bei Anreicherung bestimmter Elementspuren durch Ausfällung eines Großteiles der mannigfaltigen Begleitstoffe ist damit zu rechnen, daß sich ein Teil der zu suchenden Schwermetalle in den Niederschlägen befindet; außerdem sind nur solche Reagenzien erwünscht, bei welchen eine Reinigung von den zu bestimmenden Stoffen und auch eine Überprüfung der gewünschten Reinheit gut möglich ist. L. FRESENIUS[3] verwendet z. B. sehr vorteilhaft gasförmige Salzsäure um die Hauptmenge der Alkalien zu entfernen;

[3] Ztschr. d. deutsch. geolog. Ges. 85, 540 (1933); Der Balneologe I, 33 (1934).

abgesehen davon, daß sich hierbei kleinste Mengen von Schwermetall im Niederschlag befinden können, ist die Anreicherung nur beschränkt möglich, wenn die Begleitstoffe vorwiegend Calcium- oder Sulfationen sind. Überdies erfolgt keine Trennung der Schwermetallspuren von dem meist in großem Überschuß vorhandenen Eisen, ein Umstand, welcher die später vorzunehmenden quantitativen Bestimmungen zumindest erschwert. Dies gilt auch teilweise für die Ausfällung der Schwermetalle als Sulfide, ein Verfahren, dessen Unzulänglichkeit bereits erwähnt wurde. Durch die große Menge der Begleitstoffe sind die gesuchten Spuren in derart niedriger Konzentration in den Lösungen vorhanden, daß eine quantitative Ausfällung und Isolierung der Niederschläge weder als Sulfide, noch als andere schwerlösliche Verbindungen möglich erscheint.

Zur Trennung von den Alkali- und Erdalkalisalzen schien ein Verfahren geeignet, mit welchem nach H. FISCHER[4] zahlreiche Schwermetallspuren nicht nur nachgewiesen, sondern auch quantitativ bestimmt werden können. Das Prinzip des Verfahrens besteht darin, Verbindungen zu bilden, die in wässrigen Lösungen möglichst schwer, in organischen, mit Wasser nicht mischbaren Flüssigkeiten, leicht löslich sind. H. FISCHER[4] verwendete das Diphenylthiokarbazon (Dithizon) zur Bildung von Verbindungen, welche sich in Schwefelkohlenstoff, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff leicht lösen und diesen Flüssigkeiten oft für bestimmte Schwermetalle charakteristische Färbungen erteilen. Mit Hilfe dieser „extraktiven Anreicherung" können Kupfer, Silber, Gold, Zink, Cadmium, Quecksilber (II), Thallium (I), Zinn (II), Blei, Wismut, Mangan (II), Kobalt, Nickel, Eisen (II) und die Metalle der Platingruppe aus der wässrigen Phase entfernt werden. Nach H. FISCHER[5] läßt sich z. B. 1 γ Kupfer auch neben der 1½ millionenfachen Menge von Zink aus der wässrigen Phase ausschütteln und an der Violettfärbung der ursprünglich

[4] Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **4**, (2) 158 (1926); **6**, (2) 147 (1928); **10**, (2) 99 (1931); **12**, (1) 52 (1933). Mikrochemie 8, 319 (1930). Angew. Chemie **42**, 593, 1025 (1929); **46**, 386, 442, 517 (1933); **47**, 403, 685 (1934). Vgl. auch H. FISCHER und G. LEOPOLDI, Angew. Chemie **47**, 90 (1934). G. RIENÄCKER und W. SCHIFF, Ztschr. analyt. Chem. **94**, 409 (1933). H. WÖLBLING und B. STEIGER, Angew. Chemie, **46**, 279, 446 (1933).

[5] Angew. Chemie, **46**, 445 (1933).

grünen Lösung von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff erkennen. Es ist anzunehmen, daß auch noch geringere Mengen als sie H. Fischer[4] angibt, in die Tetrachlorkohlenstoff-Phase übergehen und dort eine Färbung hervorrufen, welche zu wenig intensiv ist, um neben der durch das Dithizon verursachten Grünfärbung ohne weiteres wahrnehmbar zu sein. Wir haben die Versuche von H. Fischer auch quantitativ mit Hilfe der später beschriebenen polarographischen Methode überprüft und konnten die Angaben über das Verhalten der Metalle Kupfer, Wismut, Blei, Cadmium, Kobalt, Nickel, Zink und Mangan stets bestätigen.

Da das Verhalten der Dithizon-Komplexe genügte, um die geplanten Analysen durchzuführen, haben wir von anderen schwerlöslichen Komplexverbindungen nur die von G. Spacu und J. Dick[6] empfohlenen Pyridin-Rhodansalze auf ihre Löslichkeit in Tetrachlorkohlenstoff und Chloroform geprüft. Wahrscheinlich sind auch noch andere Komplexverbindungen für die Isolierung gewisser Schwermetalle durch Ausschütteln geeignet und es ist möglich, daß bei derartigen Untersuchungen noch empfindlichere und einfachere Trennungen erreicht werden könnten.

2. Quantitative Bestimmungen sind, wie H. Fischer und Mitarbeiter[4] zeigten, bei einzelnen Metallen auf kolorimetrischem Wege möglich. Einige Angaben wurden von uns überprüft, neue Methoden unter Verwendung von Dithizon (dessen Bearbeitung sich H. Fischer übrigens vorbehalten hat[7]) aber nicht versucht. Nach der erwähnten chemischen Vorbehandlung sind die Schwermetallspuren soweit angereichert, daß ihre quantitative Bestimmung auf spektrographischem Wege möglich ist. Bei vorliegenden Untersuchungen wurde aber die polarographische Methode herangezogen, welche J. Heyrovský[8] in mehr als zehnjähriger Arbeit geschaffen hat; die Methode dürfte bei quantitativen Bestimmungen vorliegender Art in den meisten Fällen den spektrographischen Verfahren vorzuziehen sein.

Über die Theorie der polarographischen Methode geben zahlreiche Veröffentlichungen Aufschluß[8]. Hier sei nur das für den

[6] Ztschr. analyt. Chem. **71**, 97, 185, 442 (1927); **72**, 289 (1927); **73**, 279, 356 (1928).

[7] H. Fischer, Wiss. Veröffentl. a. d. Siemens-Konzern **4** (2) 158 (1926).

[8] Mikrochemie **12**, 25 (1933), ferner im Druck: Physikal. Methoden d. analyt.

Mikrochemiker und Analytiker Wichtige betont. Diese Methode gestattet es, Konzentrationen von zahlreichen Stoffen in Lösungen zu messen, auch wenn diese nur 10^{-4} bis 10^{-5} molar, in besonders geeigneten Fällen auch 10^{-6} molar sind. Es genügen 0,1 ccm Lösung (und auch weniger), mit welchen die zur Bestimmung dienenden Stromspannungskurven beliebig oft wiederholt und (automatisch) photographisch aufgenommen werden können, denn die Lösungen werden durch die Analyse selbst nicht verändert. Die erhaltenen Kurven geben unter Umständen Stufen, deren Lage (Auftreten bei bestimmten Spannungen) eine qualitative Analyse und deren Intensität (Höhe) eine quantitative Bestimmung ($\pm$ 2,5% Fehler) gestatten. In vielen Fällen erübrigen sich zwar Trennungen, doch ist die Methode zur direkten quantitativen Analyse von Schwermetallspuren neben großen Mengen von Lösungsgenossen weniger geeignet, sodaß fast stets eine Anreicherung notwendig ist. Die Stromspannungskurven zeichnen die meisten Verunreinigungen der zu analysierenden Lösungen auf, ein Umstand, welcher dem Mikrochemiker eine erwünschte Kontrolle bietet, ob die unvermeidliche chemische Vorbehandlung mit der notwendigen Sauberkeit vorgenommen worden ist.

Die für die geplanten Mineralwasseruntersuchungen in Betracht kommenden Mengen von Kupfer, Wismut, Blei, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt lassen sich durch „extraktive Anreicherung“ isolieren und wenn nötig, soweit trennen, daß quantitative Bestimmungen mit Hilfe des Polarographen gut möglich sind. Nur bei der Isolierung und Bestimmung des Zinns ergaben sich Schwierigkeiten, die bisher nicht überwunden werden konnten.

Versuchsteil.

(Mitbearbeitet von H. Köhler, A. Veit und O. Weilguny.)

Zuerst wurden mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff aus verschiedenen wässrigen Salzlösungen die entsprechenden Komplexverbindungen ausgeschüttelt. Es wurde so vorgegangen, daß 50 ccm

Chemie, II. Band, herausgeg. von W. Böttger, Akadem. Verlagsges. Leipzig. Von den zahlreichen anderssprachigen Publikationen sei hier genannt: J. Heyrovsky, Použité polarografické Methody v praktické Chemii. Verlag: ústav Map, Prag III., Vlašska 19.

½ bis 1%iger Salzlösung, welche das zu bestimmende Ion enthielten, mit je 10 ccm Tetrachlorkohlenstoff (der 5 mg Dithizon in 100 ccm enthielt) dreimal im Scheidetrichter ausgeschüttelt wurden. Nach Trennung der beiden Flüssigkeitsphasen konnte jede für sich untersucht werden. Nach Eindampfen, bezw. Abdestillieren des Lösungsmittels unter Zusatz von Salz- oder Salpetersäure und Auflösen des Rückstandes wurde dann der entsprechende Nachweis versucht.

In Tabelle I sind die von H. FISCHER[4] gefundenen Daten, soweit wir sie überprüften, übersichtlich zusammengestellt. Es bezeichnet „+" das Vorhandensein des betreffenden Ions, „—" dessen Abwesenheit. Zu bemerken ist noch, daß bei Verwendung von Chloroform statt Tetrachlorkohlenstoff die gleichen Resultate erhalten wurden.

Tabelle I.

Ausgeschüttelt aus →		1%iger Na_2CO_3-Lösung		1%iger $(NH_4)_2CO_3$-Lösung		0,3 m-HCl		2%iger KCN-Lösung		0,1 n-Ammon-Oxalat-Lösung		0,1 m-Oxalsäure-Lösung		2%iger Na-Acetat-Lösung		Lösung 1%ig an Na_2CO_3, 2%ig an Na-Acetat	
Ion	γ	Phase		Phase		Phase		Phase		Phase		Phase		Phase		Phase	
		H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4
Cu ··	63	–	+	–	+	–	+	–	+	–	+	+	–	–	–	–	+
Pb ··	207	–	+	–	+	+	–	–	+	–	+	+	–	–	–	–	+
Bi ···	209	–	+	–	+	+	–	–	+								
Cd ··	112	–	+	–	+	+	–	+	–	–	+	+	–				
Sn ··	118	+	–	+	–	–	+	+	–	–	+	+	–				
Sn ····	118	+	–	+	–	+	–	+	–								
Ni ··	59	–	+	–	+	+	–	+	–	+	–	+	–	+	–	+	+
Co ··	59	–	+	–	+	+	–	+	–	+	–	+	–	–	+	+	+
Zn ··	65	+	–	+	–	+	–	+	–	–	+	+	–	–	+	–	+
Fe ··	560	+	–	+	–	+	–	+	–								
Fe ···	560	+	–	+	–	+	–	+	–								
Mn ··	55	+	–	+	–	+	–	+	–								
Ca ··	400	+	–	+	–	+	–	+	–								
Mg ··	240	+	–	+	–	+	–	+	–								
As ····	74	+	–			+	–	+	–								
Sb ···	121	+	–			+	–	+	–								

Außer diesen Versuchen mit Dithizon wurde die Löslichkeit von einigen Pyridin-Rhodan verbindungen in Tetrachlorkohlenstoff untersucht; G. Spacu und Mitarbeiter[6] haben diese Komplexe mit Erfolg zur Bestimmung von Schwermetallen herangezogen und Wurzschmitt[9] erwähnt die Löslichkeit dieser Verbindungen in Chloroform. Tabelle II gibt die Resultate von Versuchen wieder, welche sowohl mit Chloroform als auch mit Tetrachlorkohlenstoff ausgeführt wurden. Statt des Dithizons in der organischen Flüssigkeit kamen Zusätze von 3 ccm Pyridin und 0.5 g Ammoniumrhodanid zur wässrigen Phase in Anwendung. Sonst glichen die Versuchsbedingungen den bereits beschriebenen.

Tabelle II.

Ausgeschüttelt aus →		1%iger Na_2CO_3-Lösung		1%iger $(NH_4)_2CO_3$-Lösung		0.3 m-HCl	
Ion	γ	Phase		Phase		Phase	
		H_2O	$CHCl_3$	H_2O	$CHCl_3$	H_2O	$CHCl_3$
Cu"	63	−	+	−	−	−	−
Pb"	207	+	−	−	−	−	−
Cd"	112	−	+	−	−	−	−
Sn"	118					−	−
Ni"	59	−	+	−	+	−	−
Co"	59	−	+	−	−	−	−
Zn"	65	−	+	−	−	−	−
Fe"	560		+		−		−
Fe'''	560	+	−	−	−	−	−
Mn"	55	+	−	−	−		

Während bei den Versuchen mit Dithizon ein Übergang der Schwermetallkomplexe in Tetrachlorkohlenstoff für gewöhnlich mit einer Änderung der ursprünglich grünen Farbe verbunden ist, die bei unseren Versuchen nach zweimaligem Ausschütteln wiederkehrte, fehlen bei Anwendung von Pyridin und Rhodanid meist derartige intensive Farbänderungen, ein Umstand, der von großem Nachteil bei vollständigem Ausschütteln unbekannter Mengen ist. Immerhin ist aber ein Abstumpfen von saurer Lösung mit Pyridin,

[9] Angew. Chemie 47, 403 (1934).

welches leicht frei von Schwermetallen erhaltbar ist, von Vorteil. In Tabelle III sind daher die Resultate einiger Versuche zusammengestellt, bei denen Pyridin, Rhodanid oder beides gleichzeitig mit Dithizon angewandt wurde. Die angegebenen p_H-Werte wurden durch Tüpfeln auf Indikatorpapier festgestellt.

Tabelle III.

Ausgeschüttelt aus →		H_2O		1%iger NH_4.CNS-Lösung		1%iger NH_4.CNS-Lösung 0,3 n an HCl		1%iger NH_4.CNS-Lösung 0,1 ccm Pyridin		0,3 n HCl + 0,1 ccm Pyridin		1%iger NH_4.CNS-Lösung 0,3 n an HCl + 1 ccm Pyridin	
Ion	γ	Phase		Phase		Phase		Phase		Phase		Phase	
		H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4	H_2O	CCl_4
Pb ··	207	−	+	−	+	+	−	−	+	−	+	−	+
Ni ··	59	+	−	+	−	+	−	−	+	+	−	+	+
Co ··	59	+	+	+	+	+	−	−	+	+	−	−	+
Zn ··	65	+	+	−	+	−	+	−	+	+	−	−	+
p_H vor dem Ausschütteln		5–6		5–6		1,5–2		7		5–6		5–6	
p_H nach dem Ausschütteln								5–6		4		4	

In einer weiteren Versuchsreihe erfolgte das Ausschütteln einiger Schwermetalle in Anwesenheit zahlreicher Begleitstoffe, welche in ihren Mengenverhältnissen denjenigen des Karlsbader Sprudels entsprachen.

Es wurde eine alkalische Lösung I hergestellt, welche in ihrer Zusammensetzung (bis auf den Gehalt an Bicarbonationen) einer aus dem „Karlsbader Sprudelsalz, pulverförmig" hergestellten, 10%igen Lösung glich. 100 ccm dieser Lösung I enthielten 6,8 g Na_2CO_3, 9,45 g $Na_2SO_4 . 10\,H_2O$, 1,82 g NaCl, 0,34 g K_2SO_4, 30 mg Li_2CO_3, 1 mg $Na_2B_4O_7 . 10\,H_2O$, 4 mg KBr, 0,8 mg NH_4Cl und 0,02 mg KJ. Da aus einem Liter Sprudel etwa 5 g „Karlsbader Sprudelsalz, pulverförmig" gewonnen werden, entsprach der Gehalt von 50 ccm unserer bicarbonatfreien Lösung I, dem Alkalisalzgehalt von einem Liter Sprudel. Ferner enthielt eine salzsaure Lösung II jene Stoffe, die den Sprudelsinter bilden.

Es wurden 315,9 g $CaCO_3$, 370,64 g $MgCl_2 . 6 H_2O$, 0,846 g $Sr(OH)_2 . 2 H_2O$, 7,838 g $FeCl_3 . 6 H_2O$, 1,063 g $MnCl_2 . 4 H_2O$, 0,828 g $Na_2HPO_4 . 12 H_2O$, 0,141 g As_2O_3 und 4,8 g NaF mit Salzsäure angesäuert und mit Wasser auf zehn Liter aufgefüllt. 10 ccm dieser Lösung II enthielten Stoffe, welche ungefähr (bis auf die Kieselsäure) dem aus einem Liter Sprudel erhaltbaren Sinter entsprachen. Eine aus 50 ccm der Lösung I und 10 ccm der Lösung II hergestellte, mit HCl angesäuerte Mischung glich einer Lösung, wie sie durch Einengen von einem Liter Sprudelwasser, Ansäuern mit HCl und Abtrennung der Kieselsäure erhalten wird.

In Tabelle IV sind die Resultate einiger Versuche angegeben, bei welchen ausschließlich Tetrachlorkohlenstoff als organisches Lösungsmittel verwendet wurde. Das Ausschütteln erfolgte, wie bereits oben beschrieben.

Tabelle IV.

Zusammensetzung der Lösungen →		800 ccm Lösung I.	500 ccm Lösung I, mit HCl angesäuert	800 ccm Lösung II.	500 ccm Lösung I, + 5 ccm Pyridin + 1 g NH_4CNS	500 ccm Lösung II, + 5 ccm Pyridin + 1 g NH_4CNS
Gesamtvolumen in ccm →		800	800	800	800	800
Ausgeschüttelt mit →		50 ccm Dithizon-CCl_4	50 ccm Dithizon-CCl_4	50 ccm Dithizon-CCl_4	50 ccm CCl_4	50 ccm CCl_4
Ion	γ	CCl_4-Phase	CCl_4-Phase	CCl_4-Phase	CCl_4-Phase	CCl_4-Phase
$Cu^{\cdot\cdot}$	63	+	+	+	+	+
$Pb^{\cdot\cdot}$	207	+	–	–		
$Bi^{\cdot\cdot\cdot}$	209	+	–	–		
$Cd^{\cdot\cdot}$	112	+	–	–	+	+
$Ni^{\cdot\cdot}$	59	+	–	–	+	+
$Co^{\cdot\cdot}$	59	+	–	–	+	+
$Zn^{\cdot\cdot}$	65		–	–	+	+
$Sn^{\cdot\cdot}$	118		+	+		

Die beschriebenen orientierenden Versuche zeigen bereits die Möglichkeiten einer Abtrennung der für uns wichtigen Schwermetalle von ihren Begleitstoffen; es war nun zu überprüfen, ob

das Ausschütteln bei den in Betracht kommenden geringen Mengen quantitativ erfolgt. Zuerst wurden die kolorimetrischen Einzelbestimmungen von Blei und Kupfer nach H. FISCHER[4] mit sehr gutem Erfolg wiederholt. Diese übrigens noch nicht durchgearbeitete Methode dürfte aber, wenn es sich um die Anwesenheit mehrerer unbekannter Schwermetallspuren handelt, in vielen Fällen unsicher sein. Die quantitative Bestimmung von Schwermetallspuren nebeneinander ist in vielen Fällen mit Hilfe der polarographischen Methode von J. HEYROVSKY möglich. Es wurde nun 1. überprüft, unter welchen Bedingungen sich gewisse Schwermetalle einzeln und nebeneinander nachweisen und bestimmen lassen, 2. untersucht, welche Verfahren ein quantitatives Ausschütteln von Schwermetallspuren ermöglichen.

Eine eingehende Beschreibung des benutzten Polarographen erübrigt sich hier wohl[10]. Es ist zu sagen, daß sich auch hier ein Schleifkontakt statt des früher üblichen Rädchens sehr gut bewährt hat. Als Elektrolysiergefäße wurden zwei Formen benutzt, und zwar die in Fig. 1 MIKROCHEMIE 12, 26 (1933) abgebildeten Nr. 1 und Nr. 5; die letztere Form gestattet das Arbeiten mit 0,1 ccm Flüssigkeit. Der heikelste Teil der ganzen Apparatur ist wohl die Tropfkapillare, deren Herstellung einige Übung und deren Pflege eine gewisse Sorgfalt verlangt. Der zu allen hier durchgeführten Bestimmungen notwendige Wasserstoff wurde elektrolytisch (Nickel-Elektroden in Kalilauge) erzeugt.

Es sei nun über die Empfindlichkeit des Nachweises und die Genauigkeit der Bestimmungen meist schon Bekanntes mitgeteilt, soweit es überprüft wurde. Tabelle V verzeichnet Konzentrationen von Schwermetallen, welche bei unseren Versuchen unter den gegebenen Bedingungen noch den Nachweis und die Bestimmung dieser Metalle einzeln gestatten. Die in „γ“ angegebenen Mengen, welche sich auf die Aufnahmen mit 0,1 ccm Lösung beziehen, können keinesfalls als Erfassungsgrenzen gelten, da es möglich ist, solche polarographische Aufnahmen auch mit weniger als 0,1 ccm Lösung durchzuführen. Die unbefriedigenden Versuche, Zinn polarographisch quantitativ zu bestimmen, sind nicht angeführt.

[10] Unser Polarograph wurde von Dr. J. NEJEDLY, einem Mitarbeiter von J. HEYROVSKY, konstruiert und geliefert; der Apparat wird in jüngster Zeit auch von anderen Firmen nachgemacht.

Tabelle V.

Konzentration der Lösung: 0,01 Millimol In 0,1 ccm Lösung: 0,000001 Millimol					
Ion	als	aufgenommen in	Erfassungsgrenze γ	Verdünnung 1:	Galvanometerempfindlichkeit
Cu ··	Sulfat	0,35 m-Seignettesalz-Lösung	0,06	1,667.000	1/2
Bi ···	Nitrat	„ „	0,2	500.000	1/2
Pb ··	Nitrat	0,1 m-KCl-Lösung	0,2	500.000	1/2
Cd ··	Sulfat	0,1 m-KCl-Lösung	0,1	1,000.000	1/2
Zn ··	Sulfat	„ „	0,06	1,667.000	1/4
Ni ··	Sulfat	„ „	0,06	1,667.000	1/2
Co ··	Nitrat	„ „	0,06	1,667.000	1/2

Die Höhe der durchwegs gut ausgebildeten Stufen, welche bei den in Tabelle V angegebenen Versuchen erhalten wurden, betrug etwa ½ bis 1 cm. Die Abmessung dieser Stufenhöhen kann bis auf 0,025 cm genau durchgeführt werden, so daß bei 1 cm Stufenhöhe bis zu ± 2,5% Fehler möglich sind. Die Stufenhöhen selbst sind außer von der Konzentration des Stoffes von einer Reihe von Bedingungen abhängig. So hat z. B. die Temperatur der Lösung einen Einfluß, doch sind die Unterschiede so gering, daß eine Differenz von 10° C bei der gegebenen Meßgenauigkeit keinen merklichen Fehler verursachte. Ferner ist die gewählte Galvanometerempfindlichkeit „E" den Stufenhöhen proportional; wenn also E = ½ eine Stufenhöhe von 1 cm erreicht wird, dann gilt für: E = ¼ die Proportionen: 1 : x = ½ : ¼, d. h. die Stufenhöhe beträgt bei E = ¼, 0,5 cm. Sehr maßgebend ist ferner die Tropfgeschwindigkeit der Kapillaren: Sie ist nicht nur von der Kapillare selbst und der Höhe des das Quecksilber enthaltenden Vorratsgefäßes abhängig, sondern auch von den Begleitelektrolyten der Lösung. Es zeigt sich zwar kein Einfluß auf die Höhe der Stufen, wenn man statt in m-KCl-Lösung in 0,1 m oder

2 m Lösung arbeitet, aber bei Ersatz des KCl durch KCNS ergaben sich (z. B. bei Ni) beachtenswerte Unterschiede, welche bei Vergleichen dadurch ausgeschaltet wurden, daß Versuchs- und Standardlösungen, womöglich in Anwesenheit der gleichen Begleitelektrolyte und auch Elektrolytmengen aufgenommen wurden.

In den Tabellen VI und VII sind Analysen von Schwermetallionen allein (Tabelle VI) und nebeneinander (Tabelle VII) angeführt; sie geben ein Bild über die analytische Verwendbarkeit der polarographischen Methode. Durch die angeführten Beispiele ist die Leistungsfähigkeit der Methode noch keineswegs erschöpft; die Zusammenstellung der gegebenen Proben zeigt ja, daß es uns hauptsächlich darauf ankam, die Möglichkeiten von Bestimmungen solcher Ionen nebeneinander zu überprüfen, welche sich durch „extraktive Anreicherung" mit Tetrachlorkohlenstoff-Dithizon von anderen Begleitstoffen — allein oder auch gemeinsam — isolieren lassen.

Bei der Ausführung von Bestimmungen wurden Proben aus meist 0,001 m-Lösungen zusammengestellt. Das Abmessen bestimmter Volumina erfolgte durch Pipetten, welche eine Meßgenauigkeit von ± 0,001 ccm gestatteten. Die Proben wurden in graduierte Reagenzgläser eingefüllt. Um zufällige, bei der Aufnahme störende, organische Verunreinigungen zu entfernen, wurde nach Zusatz von etwas HCl oder HNO_3 im Wasserbad eingedampft (ein Vorgang, welcher durch Aufblasen staubfreier Luft beschleunigt wurde) und mit 0,05 m-Salpetersäure oder 0,01 m-Kaliumchlorid auf ein bestimmtes Volumen aufgefüllt. Von einer so hergestellten Lösung konnten gemessene Proben entnommen und diese im Bedarfsfalle durch gleichfalls gemessene Volumina von Ammonacetat-, Kalium-Natriumtartrat-, Kaliumrhodanid- oder anderen Lösungen verdünnt werden. Bei Vergleich der erhaltenen Kurven mit solchen von Standard-Polarogrammen ließ sich aus der Höhe der Stufen die Konzentration bezw. Menge der gesuchten Ionen berechnen. Die Galvanometerempfindlichkeit E soll hierbei zur Verbesserung der Meßgenauigkeit so gewählt werden, daß die zu messenden Stufen möglichst hoch und dabei gut ausgebildet sind.

Ein Beispiel für eine derartige Berechnung sei angeführt: Bei der Untersuchung von 5 ccm einer Lösung wurde eine Aufnahme in 0,05 m-Salpetersäure bei E = 1/5 gemacht und Blei durch eine Stufe von 1,45 cm Höhe gefunden. Auf einem Standard-Polarogramm, das mit der gleichen Kapillare bei E = 1/10 aufgenommen worden war, wurde eine 0,0001 m-Bleilösung (0,1 m an HNO_3) durch eine 1,82 cm hohe Stufe angezeigt; bei E = 1/5 wäre eine Stufenhöhe von $2 \times 1{,}82 = 3{,}64$ cm erreicht worden und in 5 cm einer 0,0001 m-Bleilösung sind $\frac{5 \times 207{,}22}{10.000.00} = 103{,}61\ \gamma$ Pb vorhanden. Es gilt die Proportion 3,64 : 1,45 = 103,61 : x, demnach x = 41,1 γ, das ist die in 5 ccm Probe gefundene Bleimenge. Tatsächlich wurden 0,194 ccm 0,001 m-Bleilösung, welche 40,2 γ Pb entsprachen, zu der untersuchten Probe gegeben. Wenn M = das Molekulargewicht des zu suchenden Stoffes, a = das Gesamtvolumen der Probe in ccm, m = die Molarität der Standardlösung, E_P = die Galvanometerempfindlichkeit bei der Probeaufnahme und E_T = die bei der Standardaufnahme, ferner St_P und St_T = die entsprechenden Höhen der Stufen und schließlich w = die Anzahl γ des laut Analyse vorhandenen Stoffes, dann gilt allgemein die Formel:

$$\text{(I)} \quad \frac{M \cdot a \cdot m \cdot St_P \cdot E_T \cdot 1000}{St_T \cdot E_P} = w.$$

Diese Formel I gilt, wenn man die Aufnahmen mit den ursprünglichen Probelösungen vornimmt und mit den entsprechenden Standardlösungen vergleicht; werden aber Analysen von Lösungen durchgeführt, in welchen die Konzentrationen des zu suchenden Stoffes durch Zusatz bekannter Volumina anderer Lösungen (KCNS, KCl, etc.) herabgesetzt wurden, dann ist der nach Formel I errechnete Wert w zu korrigieren, und zwar gilt:

$$\text{(II)} \quad \frac{w \cdot u}{u + z} = e,$$

wobei „e" die tatsächliche in der Probe gefundene Stoffmenge, „u" das zur Aufnahme angewandte unverdünnte Volumen und „z" das Zusatzvolumen bedeutet. Eine Anwendung dieser Zusatzformel II sei an dem oben angeführten Beispiel gezeigt. Um das dort gefundene Resultat zu bestätigen, wurden 1,00 ccm (= u) der Lösung mit 1,00 ccm (= z) 0,6 m Seignettesalzlösung versetzt und von dieser Mischung Aufnahmen gemacht. Eine dem Blei zukommende Stufenhöhe (bei E = 1/2) ergab — verglichen mit dem Polarogramm einer in 0,3 m Seignettesalzlösung aufgenommenen Standardlösung — nach Formel I für w = 82,8 und nach Formel II für e = 41,4 γ Pb, statt der tatsächlich vorhandenen 40,2 γ, bezw. der 41,1 γ, welch letztere aus der Aufnahme in 0,05 m HNO_3 (s. o.) ermittelt wurden.

Die oft indirekte Berechnung von Zn, Ni und Co erfolgte auf anderem Wege. Es wurden diejenigen ccm 0,001 m-Lösungen berechnet, welche in den Proben enthalten waren, und zwar nach der Formel

$$\text{(III)} \quad \ldots \quad \frac{a \cdot m \cdot St_P \cdot E_T \cdot 1000}{St_T \cdot E_P} = \text{ccm 0,001 m Lösung}$$

Die Bezeichnungen bedeuten das gleiche wie bei Formel I

Versuch Nr. 4 in Tabelle VII sei als Beispiel einer derartigen Berechnung angeführt: 10 ccm der 0,1 m-KCl-lsg. enthielten 0,8 ccm Zn-, 0,62 ccm Ni- und 0,42 ccm Co-salzlösung, welche 0,001 molar waren. Bei E = 0,1 zeigten 0,0001 m-Testlösungen von Ni, Zn oder Co eine Stufenhöhe von 1,42 cm in 0,1 m-KCl-lösung und in KCNS-lsg. eine solche von 1,5 cm. Eine polarographische Aufnahme der Probe 4 bei E = 0,1 ergab für Ni + Zn eine Stufe von 2,18 cm Höhe. Nach Formel III ließen sich 1,53 ccm 0,001 m-Lösung für Ni + Zn berechnen. Die für Kobalt ermittelte Stufenhöhe von 0,65 cm entsprach 0,46 ccm 0,001 m-Lösung. Durch eine polaographische Aufnahme in 0,1 m-KCNS-lsg. (1 ccm Probe + 1 ccm 0,2 m KCNS-lsg.) bei E = 0,2 ließen sich auf gleichem Wege und bei sinngemäßer Anwendung der Formel II für Ni 0,63 ccm und für Zn + Co 1,37 ccm 0,001 m-Lösungen ermitteln. Es konnten nun 0,90 ccm (1,53 minus 0,63) bezw. 0,91 ccm (1,37 minus 0,46) 0,001 m-Zinklösung berechnet werden. Die Übereinstimmung in dem gewählten Beispiel ist verhältnismäßig ausgezeichnet. Im allgemeinen wurden aber gerade von den vielen Bestimmungen der Metalle Zn, Ni und Co nebeneinander nur die Analysen mit den relativ besten Resultaten in Tabelle VII angeführt.

Es sei nochmals betont, daß bei Vergleich der Stufenhöhen nur Aufnahmen solcher Testlösungen herangezogen werden sollten, welche die gleichen Zusatzstoffe enthalten, wie die Probelösungen. Ein anderer Weg, das Verhältnis der Stufenhöhen, z. B. bei Aufnahmen in KCl einerseits und in KCN andererseits, festzulegen und auf diese Art die Berechnungen durchzuführen, ist zumindest weniger genau.

Bemerkungen zu Tabelle VI: Die Resultate in Tabelle VI sind so angegeben, wie sie angesagt wurden. Jede Probe wurde direkt in das Elektrolysiergefäß eingefüllt und dem Analytiker nur ihr Volumen und der vorhandene Begleitelektrolyt (KCl, KCNS oder andere) mitgeteilt, manchmal auch das zu suchende Schwermetall (z. B. bei den Versuchen Nr. 6, 9, 10, 11, 13, 15, 16), nie aber seine Konzentration. Aus Tabelle VI (und auch Tab. V) ist zu ersehen, daß sich einzelne Schwermetalle sehr gut nachweisen und mit Fehlern unter ± 10% bestimmen lassen. Wenn auch von einem Metall nur 10 γ (und oft viel weniger) in 5 ccm gelöst sind, läßt sich eine solche Bestimmung durchführen. Für Blei und Wismut können derartige Konzentrationen als unterste Grenze angesehen werden.

Tabelle VI.

Einzelbestimmungen:

Versuchs-Nr.	Aufgenommen in	Zur Aufnahme verwendete ccm	Zu finden γ	Gefunden γ	Fehler %
1.	0,5 m-Ammonacetat	2,00	Cu 12,7	Cu 12,5	— 1,6
2.	0,3 m-Seignettesalz	0,10	Cu 0,082	Cu 0,077	— 6,1
3.	0,5 m-HCl	1,00	Cu 28,0	Cu 29,1	+ 3,6
4.	0,1 m-HNO_3 . . .	2,00	Bi 4,64	Bi 4,42	— 4,7
5.	0,01 m-KCl . . .	0,10	Pb 0,26	Pb 0,25	— 3,9
6.	0,3 m-Seignettesalz	0,20	Pb 9,2	Pb 9,1	— 1,1
7.	0,1 m-KCl	2,00	Cd 224	Cd 232	+ 3,6
8.	0,1 m-Ammonacetat	0,1	Cd 0,202	Cd 0,20	— 1,0
9.	0,1 m-KCNS . .	3,00	Zn 8,3	Zn 8,5 (Co)	+ 2,4
10.	0,1 m-KCl	0,10	Zn 0,059	Zn 0,060 (Ni)	+ 1,7
11.	0,1 m-KCl	2,00	Ni 2,6	Ni 2,6 (Zn)	± 0
12.	0,1 m-KCNS . .	0,10	Ni 0,060	Ni 0,058	— 3,3
13.	0,1 m-KCl	0,085	Ni 0,35	Ni 0,37 (Zn)	+ 5,7
14.	0,1 m-KCl	2,0	Co 1,35	Co 1,32	— 2,2
15.	0,1 m-KCNS . .	0,10	Co 0,176	Co 0,188 (Zn)	+ 6,8
16.	0,1 m-KCNS . .	0,10	Co 0,147	Co 0,142 (Zn)	— 3,5
17.	0,1 m-KCl . . .	0,10	Mn 0,55	Mn 0,55	± 0

Tabelle VII. Bestimmungen von Schwermetallen nebeneinander:

Versuchs-Nr.	Vol. Lösung ccm			Cu	Bi	Pb	Cd	Zn	Ni	Co	Mn	Andere Begleitstoffe
1	5	Gefunden γ	Zu finden γ	17,8		67,2		13				
			Gesamtergebnis	18,7		70,9		13,7				
		in	0,1 m-KCl			70,4		+ Ni	+ Zn			
			0,1 m-HNO_3 . . .			70,4		+ Ni	+ Zn			
			0,3 m-K-Na-Tartrat . . .	18,7		72,4		+ Ni	+ Zn			
			0,1 m-KCNS . .					(+ Co)		(+ Zn)		
2	10	Ges. γ	Zu finden γ						24,2	18,9	28,5	
			Gesamtergebnis			(+)			23,6	20,6	29,7	
		in	0,1 m-KCl			(+)		+ Ni	+ Zn	20,6	29,7	
			0,1 m-KCNS . .					+ Co	23,6	+ Zn	+	
3	5	Gefund. γ	Zu finden γ	5,08	46	22,8	22,4					
			Gesamtergebnis	5,46	43,3	24,3	24,1					
		in	0,1 m-HNO_3 . . .		43,9	23,8	24,6					
			0,1 m-Ammonacetat	5,46	42,8	24,8	23,5					
4	10	Ges. γ	Zu finden γ					52	36,6	24,8		
			Gesamtergebnis			(8,28)		58,8	37,2	27,2		
		in	0,1 m-KCl			(8,28)		+ Ni	+ Zn	27 2		
			0,1 m-KCNS . .					+ Co	37,2	+ Zn		
5	5	Gefunden γ	Zu finden γ	69,8	251	24,8	11,2	123				55,8 Fe···
			Gesamtergebnis	76,9	245	27,3	10,0	133	(?)	(?)		
		in	0,1 m-HNO_3 . . .			27,1	10,1	(+ Ni)	(+ Zn)			
			0,1 m-Ammonacetat	76,9	245	27,5	10,0	(+ Ni)	(+ Zn)			
			0,1 m KCNS . .					(+ Co)		(+ Zn)		
6	5	Gefunden γ	Zu finden γ		12,5	145	134	14,3				55,8 Fe···
			Gesamtergebnis	(+)	10,4	154	136	(18,6)		(6,5)		
		in	0,1 m-HNO_3 . . .			153	136	(+ Ni)	(+ Zn)			
			0,1 m-Ammonacetat . . .	(+)	10,4	155	136	(+ Ni)	(+ Zn)			
			0,1 m-KCNS . .					+ Co		+ Zn		
7	5	Ges. γ	Zu finden γ			16,6		58,5	41,6	53,1	43,8	279 Fe···
			Gesamtergebnis			14.7		(75,5)	47,9	(67)		
		in	0,1 m-KCl			14,7		+ Ni	+ Zn			
			0,1 m-KCNS . .					+ Co	47,9	+ Zn		
8	10	Gefunden γ	Zu finden γ	3,17				65	29,5	11,8		2790Fe···
			Gesamtergebnis	(+)				(?)	(41,3)	(?)		
		in	0,1 m-KCl					+ Ni	+ Zn			
			0,1 m-Ammonacetat	(+)				(+ Ni)	(+ Zn)			
			0,1 m-KCNS . .						(41,3)			
9	5	Gefunden γ	Zu finden γ		169	14,5	202	175	121			
			Gesamtergebnis		179	16,2	198	179	(186)	(9,45)		
		in	0,1 m-HNO_3 . . .		173	16,6	206	(+ Ni)	(+ Zn)			
			0,3 m-K-Na-Tartrat . . .		184	15,7	190	+ Ni	+ Zn			
			0,1 m-KCNS . .					+ Co	(186)	+ Zn		

(Fortsetzung auf nächsten Seiten.)

Versuchs-Nr.	Vol.d.Lösung ccm			Cu	Bi	Pb	Cd	Zn	Ni	Co	Mn
10	10		Zu finden γ				146	14,3	142	154	549
		Get. γ	Gesamtergebnis				161	(2,6)	148	171	555
		in	0,1 m-KCl				161	+ Ni	+ Zn	171	555
			0,1 m-KCNS					+ Co	148	+ Zn	
11	10		Zu finden γ				56	71,5	4,22	53	1640
		Get. γ	Gesamtergebnis		(10,4)		58,2	78,9	(5,55)	(40)	1650
		in	0,1 m-KCl		(10,4)		58,2	+ Ni	+ Zn	(40)	1650
			0,1 m-KCNS					(+ Co)	(5,55)	(+ Zn)	
12	5		Zu finden γ				44,8	84,4	41,3	47,2	43,7
		Get. γ	Gesamtergebnis				42,5	94,8	43,2	49,1	42,6
		in	0,1 m-KCl				42,5	+ Ni	+ Zn	49,1	42,6
			0,1 m-KCNS				+	(+ Co)	43,2	(+ Zn)	
13	5		Zu finden γ						3,54	2,95	393
		Get. γ	Gesamtergebnis			(6,2)		(1,1)	3,08	3,19	415
		in	0,1 m-KCl			(6,2)		+ Ni	+ Zn	3,19	415
			0,1 m-KCNS					(+ Co)	3,08	(+ Zn)	
14	10		Zu finden γ	5,08	50,2	55,9	47,0	58,4			1530
		Gefund.γ	Gesamtergebnis	5,65	55,3	56,8	48,1	62,3		(3,54)	1590
		in	0,1 m-HNO_3		56,4	55,8	48,1	(+ Ni)	(+ Zn)		1590
			0,3 m-K-Na-Tartrat . . .	5,65	54,3	57,9	48,1	+ Ni	+ Zn		
			0,1 m-KCNS					(+ Co)		(+ Zn)	
15	5		Zu finden γ	17,8	14,6	12,4	22,4				
		Get. γ	Gesamtergebnis	(29,1)	(0)	14,3	24,6				
		in	0,1 m-HNO_3			14,7	25,7				
			0,3 m-K-Na-Tartrat . . .	(29,1)		14,1	23,5				
16	5		Zu finden γ	5,08	10,4	12,4	35,8	917	10,6	13	
		Gefund.γ	Gesamtergebnis	5,71	12,4	14,1	37,6	986	(0)	(47,2)	
		in	0,1 m-HNO_3		12,7	14,7	37,1	(+ Ni)	(+ Zn)		
			0,3 m-K-Na-Tartrat . . .	5,71	12,1	13,4	38,1	+ Ni	+ Zn		
			0,1 m-KCNS					(+ Co)		(+ Zn)	
17	5		Zu finden γ					787	6,49	4,74	
		Gefund.γ	Gesamtergebnis					785	7,68	(6,49)	
		in	0,1 m-KCl					+ Ni	+ Zn		
			0,1 m-KCNS					+ Co	7,68	+ Zn	
			1 m-KCN						+ Co	+ Ni	
18	5		Zu finden γ			103	11,2	16,2			
		Gefund.γ	Gesamtergebnis			108	13,4	18,6	(?)	(?)	
		in	0,1 m-KCl			107	(14,5)	+ Ni	+ Zn		
			0,3 m-K-Na-Tartrat . . .			109	12,3	+ Ni	+ Zn		
			0,1 m-KCNS					(+ Co)		(+ Zn)	

Versuchs-Nr.	Vol. d. Lösung ccm			Cu	Bi	Pb	Cd	Zn	Ni	Co
19	5	Zu finden γ						130	11,2	12,4
		Gefunden γ	Gesamtergebnis					138	12,4	10,6
			in 0,1 m-KCl					+ Ni	+ Zn	10,6
			in 0,1 m-KCNS					+ Co	12,4	+ Zn
20	5	Zu finden γ							82,6	7,08
		Gef. γ	Gesamtergebnis					(5,2)	77,9	7,85
			in 0,1 m-KCl					+ Ni	+ Zn	7,85
			in 0,1 m-KCNS					+ Co	77,9	+ Zn
21	5	Zu finden γ							10	89,7
		Gef. γ	Gesamtergebnis					(1,62)	10,1	93,8
			in 0,1 m-KCl					+ Ni	+ Zn	93,8
			in 0,1 m-KCNS					+ Co	10,1	+ Zn
22	10	Zu finden γ						97,5	36,6	19,5
		Gefund. γ	Gesamtergebnis					91	42,2	17,6
			in 0,1 m-KCl					+ Ni	+ Zn	17,6
			in 0,1 m-KCNS					+ Co	42,2	+ Zn
			in 0,1 m-NH_4 Oxalat					91		
23	5	Zu finden γ			41,8	62,5	44,8	119	10,6	8,85
		Gefunden γ	Gesamtergebnis		(28,2)	66	44,9	130	(?)	(?)
			in 0,1 m-KCl			64,6	45,9			
			in 0,3 m-K-Na-Tartrat		(27,2)	67,3	43,7	+ Ni	+ Zn	
			in 0,1 m-NH_4-Acetat		(29,3)	66,2	45,3	+ Ni	+ Zn	
			in 0,1 m-KCNS					(+ Co)		(+ Zn)
24	5	Zu finden γ		12,7	40,1	254	28	57,8	8,26	44,2
		Getund. γ	Gesamtergebnis	12,9	(20,5)	273	28,2	68,30	(0)	(21,2)
			in 0,1 m-KCl		(23,2)	254	27,3	+ Ni	+ Zn	
			in 0,1 m-NH_4-Acetat	12,9	(17,8)	292	29,2	(+ Ni)	(+ Zn)	
			in 0,1 m-KCNS					(+ Co)		(+ Zn)
25	5	Zu finden γ		10,8	257	40,9	19	5,85	64,9	53,1
		Gef. γ	Gesamtergebnis	11,8	302	43,8	18	(?)	(?)	(?)
			in 0,1 m-HNO_3		3,13	43,7	17,9			
			in 0,1 m-K-Na-Tartrat	11,8	292	43,9	18,2	(+ Ni)	(+ Zn)	
26	5	Zu finden γ			41,3			48,7	87,9	6,49
		G. γ	Gesamtergebnis		(29,2)			(?)	(?)	(0)
			in 0,1 m-KCl		(29,2)			(+ Ni)	(+ Zn)	
27	5	Zu finden γ		69,2		265	123		67,8	
		Gef. γ	Gesamtergebnis	76,8		285	125	(?)	(?)	(?)
			in 0,1 m-KCl			285	125	(+ Ni)	(+ Zn)	
			in 0,1 m-K-Na-Tartrat	76,8						
28	5	Zu finden γ				64,2	56,9	119	10,8	8,26
		Gefund. γ	Gesamtergebnis			67,6	54,7	123	11,8	(12,4)
			in 0,1 m-KCl			66,4	55,1	+ Ni	+ Zn	
			in 0,1 m-K-Na-Tartrat			68,9	53,8	+ Ni	+ Zn	12,4
			in 0,1 m-KCNS					+ Co	11,8	+ Zn

Versuchs-Nr.	Vol. d. Lösung ccm				Cu	Bi	Pb	Cd	Zn	Ni	Co
				Zu finden γ	12,7		256	27,9	57,8	30,7	38,4
				Gesamtergebnis	(19,7)		282	28,6	55,9	35,8	44,8
29	5	Gefund. γ	in	0,1 m-KCl			271	27,9	+ Ni	+ Zn	42,5
				0,1 m-K-Na-Tartrat	(19,7)		294	29,4	+ Ni	+ Zn	(47,2)
				0,1 m KCNS					(+ Co)	35.9	(+ Zn)
				Zu finden γ	9,53	16,7	22,8	7,84	650		
				Gesamtergebnis	10,1	14,4	26,4	(19,12)	742		(29,5)
30	5	Gefund. γ	in	0,1 m-HNO_3		14,4	27,1	(19,07)	(+ Ni)	(+ Zn)	
				0,1 m-K-Na-Tartrat	10,1	14,4	25,8	(19,18)	+ Ni	+ Zn	
				0,1 m-KCNS					(+ Co)		(+ Zn)

Bemerkungen zu Tabelle VII: Dem Analytiker war nur das Volumen der Probe und ihr Gehalt an Begleitelektrolyten bekannt. Die Fehlangaben (größer als ± 20%) sind als solche in der Tabelle durch Klammern kenntlich gemacht. Ein „+" bedeutet, daß keine auswertbare Stufenhöhe vorliegt und die Anwesenheit des betreffenden Metalles angegeben wurde; „+ Zn" heißt z. B., daß die Stufen des betreffenden Metalles und des Zinks zusammenfallen.

Aus Tabelle VII ist ersichtlich, daß sich Schwermetalle nebeneinander nicht immer mit der geforderten Genauigkeit von ± 10% Fehler bestimmen lassen, besonders dann, wenn viele Metallspuren nebeneinander vorliegen oder eines mit niedrigem Abscheidungspotential in großem Überschuß vorhanden ist. Auch der Umstand, daß die Anwesenheit größerer Eisenmengen die Ausführung der Bestimmungen stört, läßt es notwendig erscheinen, die zu suchenden Schwermetalle vom Eisen zu isolieren.

Auf Grund der Versuchsergebnisse, welche in den Tabellen I bis IV zusammengestellt sind, war nun festzustellen, unter welchen Bedingungen die extraktive Anreicherung mit Hilfe von Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff quantitativ verläuft. Die Schwierigkeit bestand darin, das im Tetrachlorkohlenstoff befindliche Metall so in Lösung zu bekommen, daß eine einwandfreie polarographische Aufnahme möglich war. Zum Studium der Bedingungen wählten wir Nickel, welches aus ½%iger Natriumcarbonat-Lösung aus-

geschüttelt wurde. Nach Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffes, Behandeln des Rückstandes mit Königswasser, Eindampfen im Wasserbad und Auffüllen auf das gewünschte Volumen, wurden polarographische Aufnahmen gemacht, welche aber selten befriedigten; oft waren die Stufen nicht gut ausgebildet und manchmal war zu wenig Nickel vorhanden, wenn das Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffes nicht mit der nötigen Sorgfalt durchgeführt worden war. Nach vielen Versuchen wurde schließlich so vorgegangen, daß (nach vorsichtigem Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffes) mit Salzsäure aufgenommen, eingedampft und die vom Dithizon herrührende organische Substanz durch Erhitzen auf 300—350° zerstört wurde. Aufnehmen des Rückstandes mit etwas Brom und Salzsäure vervollständigte diese Zerstörung, so daß nach nochmaligem Eindampfen und Auffüllen mit 0,1 m KCl-Lösung auf ein bestimmtes Volumen, Lösungen erhalten werden konnten, welche stets einwandfreie Polarogramme ergaben. Um das zeitraubende Abdestillieren des Tetrachlorkohlenstoffes zu vermeiden, wurde nun versucht, das Nickel mit Hilfe von konz. Salzsäure quantitativ rückzuschütteln. Dies gelang auch, wie die polarographischen Aufnahmen von Lösungen zeigten, welche nach der oben geschilderten Vorbereitung (Erhitzen auf 300°, etc.) erhalten wurden. Eine Untersuchung der nach Rückschütteln verbleibenden Tetrachlorkohlenstofflösung bestätigte ebenfalls, daß keine in Betracht kommenden Nickelmengen zurückgeblieben waren. In Tabelle VIII sind die Resultate einiger Versuche zusammengefaßt, welche auf dem zuletzt angedeuteten Wege ausgeführt wurden; sie beweisen die Brauchbarkeit dieser Art der Aufarbeitung und der zur Isolierung gewählten Methode.

Bemerkungen zu Tabelle VIII: Es wurden bestimmte Metallmengen aus den verschiedensten Lösungen, ebenso wie bei den in Tabelle I angeführten Versuchen, ausgeschüttelt und die beiden Phasen nach der erwähnten Vorbereitung untersucht. Für die Testlösung wurde stets die gleiche Menge Metall verwendet wie für die Probe und jene auf das Volumen der bei der Aufarbeitung der Probe enthaltenen Endlösung (10 ccm) aufgefüllt. Auch die polarographischen Aufnahmen von Test- und Probelösung wurden unter gleichen Bedingungen (Galvanometerempfindlichkeit, etc.) hergestellt. So konnte erreicht werden, daß sich die

Stufen bei quantitativem Ergebnis des Ausschüttelns vollkommen deckten, wenn man sie übereinander legte. Die Proben der Lösungen I und II wurden wenn möglich vorher mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff gereinigt oder auch, wie später beschrieben, auf ihren Gehalt an störenden Verunreinigungen geprüft.

Tabelle VIII.

Ausgeschüttelt aus	γ		γ	
	Zu finden	Gefunden	Zu finden	Gefunden
0,3 n-HCl	Cu 63	Cu 61,6		
1%iger Na_2CO_3-Lösung	Ni 59	Ni 51,1	Co 59	Co 57
½%iger Na_2CO_3-Lösung	Ni 59	Ni 59	Ni 59	Ni 57
2%iger KCN-Lösung	Pb 207	Pb 201	Pb 195	Pb 195
2%iger Na-Acetat-Lösung	Zn 65	Zn 63,1		
1%iger Na_2CO_3-Lösung mit Essigsäure angesäuert	Zn 65	Zn 63,9		
Lösung II. 200 ccm	Cu 31,5	Cu 34		
Lösung II. 200 ccm mit Na_2CO_3-Lösung neutralisiert	Pb 103,6	Pb 107		
Lösung I. 500 ccm mit HCl neutralisiert	Zn 32,5	Zn 34,5		

Auf Grund der in den vorhergehenden Tabellen angeführten Versuchsergebnisse, welche die Befunde von J. HEYROVSKY[8] und H. FISCHER[4] bestätigten, konnte nun damit begonnen werden, quantitative Trennungen von Metallgemischen soweit durchzuführen, daß die Bestimmung von Metallen mit Hilfe der polarographischen Methode einwandfrei gelingt. Hiezu wurden Proben ausgegeben, welche in einem bestimmten Volumen einige Schwermetallionen in bekannten Mengen enthielten. Die Durchführung der Analysen erfolgte so, daß zuerst ein Polarogramm der Originalprobe aufgenommen wurde, welches zumindest über die annähernde Zusammensetzung der Probe Aufschluß gab und den zweckmäßigsten Analysengang anzeigte. Einzelheiten über die Ausführung der Untersuchungen folgen unten. In Tabelle IX sind die Resultate solcher Analysen angegeben, deren Ausführung mit Hilfe einfacher polarographischer Aufnahmen nicht vollständig möglich war (s. Tab. VII), wohl aber nach durchgeführter Trennung.

Tabelle IX.

Versuchs-Nr.	Vol. d. Lösung ccm			Cu	Bi	Pb	Cd	Zn	Ni	Co
1	6	Gefunden γ	In Originalprobe		272	83,7	34,7			
			Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung / CCl_4-Fraktion	11,8						
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung pH 8—9 / CCl_4-Fraktion				34	120		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung pH 8—9 / H_2O-Fraktion						(15,9)	12,8
			Gesamtergebnis	11,8	272	83,7	34,3	120	(15,9)	12,8
			Zu finden waren γ	10,9	285	75,9	35,1	117	11,9	14,2
2	6	Gefunden γ	In Originalprobe		97	211	49,4			
			Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung / CCl_4-Fraktion	28,3						
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung / CCl_4-Fraktion				50,3	124		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung / H_2O-Fraktion						10,1	11,4
			Gesamtergebnis	28,3	97	211	49,8	124	10,1	11,4
			Zu finden waren γ	26,9	100	219	48,6	119	11,9	12,8
3	10	Gefunden γ	In Originalprobe			149	28,4			
			Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung / CCl_4-Fraktion	16,7						
			Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung / H_2O-Fraktion		(13,8)	148	27,8			
			Ausgeschüttelt aus 1%iger Na_2CO_3-Lösung / CCl_4-Fraktion						57	23,6
			Ausgeschüttelt nach Ansäuern mit CH_3COOH. CCl_4-Fraktion					68		
			Gesamtergebnis	16,7	(13,8)	148	28,1	68	57	23,6
			Zu finden waren γ	16,5	16,9	140	28,9	78,5	62	20,8
4	5	Gefunden γ	In Originalprobe			652				
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung / CCl_4-Fraktion					632		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung / H_2O-Fraktion						67,8	57,2
			Gesamtergebnis			652		632	67,8	57,2
			Zu finden waren γ			622		658	72,8	62,1
5	100	Gefunden γ	In Originalprobe			3520				
			Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung / CCl_4-Fraktion	36,8						
			Ausgeschüttelt aus KCN-Lösung / CCl_4-Fraktion			3300				
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung / CCl_4-Fraktion				26,5			
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung / H_2O-Fraktion						20,5	11,5
			Gesamtergebnis	36,8		3410	26,5		20,5	11,5
			Zu finden waren γ	32,9		3520	26,7		21,3	12,4
6	5	Gefunden γ	In Originalprobe	+						
			Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung / CCl_4-Fraktion	2010						
			Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung / H_2O-Fraktion		22,9	19,2	11,4			
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung / CCl_4-Fraktion					28,8		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung / H_2O-Fraktion							8,9
			Gesamtergebnis	2010	22,9	19,2	11,4	28,8		8,9
			Zu finden waren γ	2080	19,4	21,1	10,8	28,9		9,3

Versuchs-Nr.	Vol. d. Lösung ccm			Cu	Bi	Pb	Cd	Zn	Ni	Co
7	5	Gefunden γ	In Originalprobe	+		206	96,2			
			Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung: CCl_4-Fraktion	120						
			Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung: H_2O-Fraktion		16.8	206	91.2			
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion					86.1		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						19,7	98,2
			Gesamtergebnis	120	16.8	206	94	86.1	19.7	98.2
			Zu finden waren γ	111	14,4	206	95.1	92.4	18.9	114
8	6	Gefunden γ	In Originalprobe	18,7		2080				
			Ausgeschüttelt aus KCN-Lösung CCl_4-Fraktion			1980				
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion				21,4	8,6		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						22,6	21,2
			Gesamtergebnis	18,7	(0)	2030	21.4	8.6	(22.6)	21.2
			Zu finden waren γ	18.4	11	1960	20.6	7.4	16.5	20.1
9	5	Gefunden γ	In Originalprobe	27.2	18.4	32,1	23.8			
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion	28,7	18,4	31,6	25.6	21.2	–	
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						18.9	9
			Gesamtergebnis	(27.9)	18.4	31.8	24.7	21.2	18.9	9
			Zu finden waren γ	21.2	19	27.2	22.2	22	19.4	7.8
10	10	Gefunden γ	In Originalprobe		12,4	86				
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion					8520		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						62,8	67.7
			Gesamtergebnis		12.4	86	(0)	8520	62.8	67.7
			Zu finden waren γ		10.1	84.1	11.2	8110	61.4	75.4
11	10	Gefunden γ	In Originalprobe	(7)		651	107			
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion			634	118	1890		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						92	
			Gesamtergebnis	(7)		642	113	1890	92	
			Zu finden waren γ			621	112	1780	107	

Die Resultate der bisherigen Versuche zeigen bereits, daß es auf dem eingeschlagenen Wege wohl möglich ist, Spuren von Kupfer, Wismut, Blei, Cadmium, Kobalt, Nickel und Zink in Mineralwässern quantitativ zu bestimmen und es sollte nun das angewendete Verfahren an Modellversuchen erprobt werden, bei welchen geringe Mengen der genannten Metalle aus Salzlösungen extraktiv anzureichern und dann — gegebenenfalls nach Vornahme weiterer Trennungen — quantitativ zu bestimmen waren. Zu diesen Modellversuchen wurden die bereits erwähnten

Lösungen I und II herangezogen, welche in ihrer Zusammensetzung den aus dem Karlsbader Sprudel erhaltbaren entsprachen. Der relativ hohe Gehalt des Sprudels an Calcium- und Sulfationen erschwerte die Aufarbeitung; denn einerseits sind konzentrierte Lösungen erwünscht, andererseits sollte die Bildung eines Calciumsulfatniederschlages (welcher Schwermetallspuren festhalten könnte), vermieden werden. Da man durch bloßes Einengen des Sprudelwassers das Calcium vorwiegend als Carbonat ausfällen kann (Sprudelsinter), während fast das gesamte Sulfation in Lösung bleibt, so ist eine einfache Trennung möglich, welche die extraktive Anreicherung der Schwermetallspuren aus zwei Fraktionen gestattet. Es ist wahrscheinlich, daß die Isolierung von Schwermetallen oft aus einer Fraktion gelingt, besonders bei Mineralwässern, welche wenig Calcium- oder Sulfationen enthalten. Im Folgenden finden sich einige Angaben über die vorbereitenden Arbeiten und Einzelheiten über die Durchführung der Analyse selbst.

Von den Lösungen I und II (siehe oben) wurden je 10 Liter aus reinsten Salzen hergestellt. Die Kontrolle dieser Lösungen, des doppelt destillierten Wassers und aller anderen Reagenzien konnte durch gleichzeitig mit den eigentlichen Analysen ausgeführte Leerversuche vorgenommen werden; bei diesen wurden fast stets Spuren von Kupfer, selten Blei und nur einmal Zink nachgewiesen. Von den verwendeten Reagenzien wurde die benutzte Salzsäure und das Dithizon selbst hergestellt; die Überprüfung der Natriumcarbonatlösungen erfolgte mit Hilfe von Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff, ebenso die des doppelt destillierten Wassers. Der Tetrachlorkohlenstoff wurde gereinigt[11], ebenso das Brom. Die zu den polarographischen Aufnahmen nötigen Reagenzien konnten — gegebenenfalls nach entsprechender Vorbereitung — polarographisch auf ihre Reinheit geprüft werden. Alle benutzten Glasgefäße (durchwegs Jenaer Glas) wurden wie üblich entfettet, mit Wasser gewaschen und dann gleichzeitig mit Hilfe von Dithizon-Tetrachlorkohlenstoff und von Natriumcarbonatlösung ausgespült. Nach gründlichem Waschen mit Salpetersäure und Wasser konnten die Gefäße im Bedarfsfalle mit Hilfe eines staubfreien warmen Luftstromes getrocknet werden.

An Hand des Versuches 3 in Tab. X sei die Durchführung einer Analyse in Einzelheiten beschrieben. Von der salzsauren Lösung II wurden 100 ccm (entsprechend dem Sinter von 10 l Karlsbader Sprudel) in einen 250 ccm fassenden Scheidetrichter, für den Leerversuch 200 ccm in einen solchen von 500 ccm Inhalt gegeben. Den 100 ccm wurden bestimmte Volumina von Lösungen zugesetzt, welche Schwermetalle in bekannter Konzentration enthielten und so die Probe dem die Analyse Ausführenden ohne irgendwelche Angaben übergeben. Die ganze weitere Aufarbeitung dieser Probe und des Leerversuches

[11] Schmitz-Dumont, Ch. Ztg. **21**, 511 (1897).

erfolgte unter Anwendung der gleichen Zusätze und unter gleichen Bedingungen, so daß die trotz großer Sorgfalt vorhandenen Verunreinigungen (besonders von Cu und auch Pb) in Rechnung gestellt werden konnten. Zuerst wurden 15 ccm einer Tetrachlorkohlenstofflösung, welche 5 mg Dithizon in 100 ccm gelöst enthielten, der Probe zugesetzt und kräftig durchgeschüttelt; eine Verfärbung der grünen Lösung zeigte ausschüttelbare Schwermetalle an. Nach Ablassen der Tetrachlorkohlenstoffschicht in einen trockenen Erlenmeyerkolben (wobei für vollständiges Abtropfen Sorge getragen wurde) konnte neuerlich mit Dithizon-Tetrachlorkohlenstofflösung (im Folgenden stets mit „D-T." bezeichnet) geschüttelt werden. Da die grüne Farbe dieser Lösung nun bestehen blieb, wurde zur Sicherheit noch einmal mit 5 ccm D-T. ausgewaschen und die Tetrachlorkohlenstofflösungen, welche das ganze Kupfer enthielten, im Erlenmeyer gesammelt (F_1). Durch Zusatz einer mit D-T. gereinigten 10%igen Natriumcarbonatlösung konnte nun die vom Kupfer befreite Probe soweit neutralisiert werden, bis eine schwach bleibende Trübung von Eisenhydroxyd auftrat; die Wasserstoffionenkonzentration der Lösung betrug etwa $p_H = 6$. Nun wurde wiederum mit je 15 ccm D-T. so oft geschüttelt, bis eine Grünfärbung der Tetrachlorkohlenstoffschicht längere Zeit bestehen blieb, um dann einer nicht charakteristischen Färbung (hervorgerufen durch die Oxydation des Dithizons) Platz zu machen; sie ist mit den, durch die in Betracht kommenden Schwermetalle hervorgerufenen Färbungen nicht zu verwechseln. Nach Zusatz eines Tropfens konz. HCl konnte durch Schütteln mit frischer D-T. versucht werden, ob eine beachtenswerte Farbänderung eintrat, und schließlich wurde durch immer neuen Salzsäurezusatz (bis zur Auflösung des Eisenhydroxyds) und dazwischen Ausschütteln mit D-T. bis zur bleibenden Grünfärbung eine quantitative Überführung der Metalle Wismut, Blei, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt in die Tetrachlorkohlenstofflösungen erreicht, welche in einem Erlenmeyerkolben gesammelt wurden; (F_2). Durch den allmählichen Zusatz von Salzsäure konnte verhindert werden, daß Spuren von Metallen in der, gegebenenfalls zu stark alkalischen Lösung zurückgehalten werden. Diese geschilderte Extraktion ist der schwierigste Teil des ganzen Verfahrens und verlangt einige Übung. Es ist vorteilhaft, anfangs mit einer konzentrierteren D-T. (10—20 mg Dithizon in 100 ccm CCl_4) auszuschütteln, besonders dann, wenn die zu extrahierenden Metalle (bei unserem Beispiel Zn) in größeren Mengen vorliegen. Das Rückschütteln der Metalle aus den Tetrachlorkohlenstofflösungen erfolgte derart, daß diese Lösungen in einen passenden Scheidetrichter gegossen und die Kolben einige Male mit kleinen Portionen konz. HCl nachgespült wurden. Beim Schütteln gingen die Schwermetalle in die salzsaure Schicht. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht wurde wieder in den gleichen Erlenmeyerkolben abgelassen, die salzsaure Lösung oben abgegossen und nachgespült. Diese geschilderte Extraktion wurde noch zweimal mit geringen Mengen konz. HCl (für F_2 je 20 ccm, d. i. $^1/_{10}$ vom Volumen der Tetrachlorkohlenstofflösung) wiederholt, um alle Schwermetalle quantitativ in die Salzsäure überzuführen. Die Tetrachlorkohlenstofflösung nahm schon beim ersten Rückschütteln eine grüne Farbe an, die Salzsäureschicht färbte sich durch das Dithizon stets dunkelviolett. Auf die geschilderte Art wurden F_1 und F_2 rückgeschüttelt

und die salzsauren Lösungen (jede für sich), am Wasserbad in 25 ccm fassenden Bechergläsern eingedampft. Um die organische Substanz zu zersetzen, wurde der Rückstand auf 300°—350° erhitzt; die Zerstörung konnte durch Zusatz von 1 ccm Wasser und 1 Tropfen Brom vervollständigt werden. Durch Eindampfen am Wasserbad, Aufnehmen mit Salzsäure und nochmaligem Eindampfen, konnte ein Rückstand erhalten werden, der leicht in einem bestimmten Volumen gelöst werden konnte. F_1 wurde mit 2 ccm 0,3 m-Seignettesalz aufgenommen, F_2 mit 2 ccm 0,3 m-Salpetersäure behandelt, in ein graduiertes Reagenzglas quantitativ übergeführt und dort auf 10 ccm aufgefüllt. Von diesen Lösungen mit bekanntem Volumen konnten polarographische Aufnahmen gemacht werden. Das von F_1 erhaltene Polarogramm zeigte eine Kupferstufe, aus deren Höhe sich die in 2 ccm vorhandene Menge nach Formel I (s. o.) sehr gut berechnen ließ. Die aus F_2 erhaltenen 10 ccm wurden mit 1,00 ccm Wasser versetzt, gut durchgeschüttelt und nun von 0,1 ccm Probe eine polarographische Aufnahme gemacht; aus den Angaben in Tabelle X ist zu ersehen, daß sich der Gehalt an Cadmium in diesen 11 (!) ccm aus dieser Aufnahme gut ermitteln ließ. Mit der Anwesenheit von Blei oder Wismut mußte gerechnet werden. Nun wurden zu 0,100 ccm Probe 0,100 ccm einer 0,6 m-Seignettesalzlösung gegeben und durch eine neuerliche Aufnahme der Wismut- und Bleigehalt zu ermitteln versucht; weitere 0,100 ccm wurden mit dem gleichen Volumen 0,2 m-Kaliumrhodanidlösung versetzt und auch von dieser Mischung ein Polarogramm hergestellt. Aus diesen beiden Aufnahmen konnte auf die Anwesenheit von Zink, Nickel und event. auch Kobalt geschlossen werden; sie erlaubten eine Schätzung der vorhandenen Zink- und Nickelmenge. Zur genauen Bestimmung von Zink, Nickel und Kobalt wurde zuerst soviel von F_2 abpipettiert, daß gerade 10 ccm, ($= {}^{10}/_{11}$ von F_2), blieben. Sie konnten nach Vertreiben der Säure, quantitativem Überführen in einem 100 ccm Scheidetrichter und Zusatz von 1/2 g kryst. Ammonoxalat und 2 Tropfen konz. Ammoniaklsg. mit Hilfe von D-T. getrennt werden. Die Tetrachlorkohlenstoffschicht F_3 wurde, wie bereits oben beschrieben (s. F_1 und F_2), im Scheidetrichter mit konz. Salzsäure behandelt und der schließlich erhaltene Rückstand mit 5 ccm 0,1 m-KCl-lsg. versetzt. Eine polarographische Aufnahme zeigte (neben den durch Wismut, Blei und Cadmium hervorgerufenen Stufen) eine gut ausgebildete Zinkstufe. Der nach Formel I berechnete Wert w ergab, mit ${}^{11}/_{10}$ multipliziert, 570 γ Zink. Die wässrige Phase F_4 wurde eingedampft, auf 300° erhitzt und wie üblich weiter behandelt. Die schließlich erhaltenen 5 ccm Lösung gestatteten die Herstellung von Polarogrammen aus 0,1 m-KCl- und auch KCNS-Lösung. Die Berechnung der gefundenen Mengen Nickel und Kobalt ließ sich analog der des Zinks durchführen. Das Ausschütteln der Lösung I (siehe Vers. 2) ergab nach Zusatz bekannter Schwermetallmengen für gewöhnlich sofort eine Verfärbung von D-T. Blieb endlich die grüne Farbe der Tetrachlorkohlenstoffschicht bestehen, dann wurde durch vorsichtigen Zusatz von Salzsäure solange abgestumpft, bis wieder durch eine Farbänderung angezeigt wurde, daß sich Schwermetalle ausschütteln ließen. Nach neuerlichem Auftreten der Grünfärbung konnte man weiter Salzsäure zusetzen, bis endlich ein Punkt erreicht wurde, bei welchem die schwach gelblichrote Färbung der wässe-

rigen Phase (hervorgerufen durch Dithizon) verschwand, womit kenntlich gemacht wurde, daß die Lösung bereits sauer war.

Tabelle X.

Versuchs-Nr.	Ausgeschüttelt aus			Cu	Bi	Pb	Cd	Zn	Ni	Co
1	50 ccm 0,1 m-$FeCl_3$-lösung	Gefunden γ	Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung	(2,4)						
			Ausgeschütt. aus neutralis. Lösung: Orientierende Aufnahmen			16,2		+ Ni	+ Zn	(4,7)
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion			17,2		27,5		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						12,1	3,6
			Gesamtergebnis	(2,4)		16,7		27,5	12,1	3,6
			Zu finden waren γ			15,4		25,1	11,7	4
2	500 ccm Lösung I. neutralisiert mit HCl	Gefunden γ	Orientierende Aufnahmen			145		+ Ni	+ Zn	
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion			149		53,3		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						45,9	47,7
			Gesamtergebnis			147		53,3	45,9	47,7
			Zu finden waren γ			136		50,1	44,2	40,7
3	100 ccm Lösung II.	Gefunden γ	Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung	42,5						
			Ausgeschütt. aus neutralis. Lösung: Orientierende Aufnahmen		28,9	283	21,4	+ Ni	+ Zn	
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion		29,7	271	21,4	570		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						35,9	17,1
			Gesamtergebnis	42,5	29,3	277	21,4	570	35,9	17,1
			Zu finden waren γ	38,1	25,1	255	20,8	598	33	20,2
4	200 ccm Lösung II.	Gefunden γ	Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung	810						
			Ausgeschütt. aus neutralis. Lösung: Orientierende Aufnahmen		12,7	13,1	12	+ Ni	+ Zn	+
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion		13,4	14,7	10,8	7,1		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						9,3	8,2
			Gesamtergebnis	810	13,1	13,9	11,4	7,1	9,3	8,2
			Zu finden waren γ	762	11,1	12,4	11,2	6,5	9	7,6
5	100 ccm Lösung II.	Gefunden γ	Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung	(3,0)						
			Ausgeschütt. aus neutralis. Lösung: Orientierende Aufnahmen			+				
			Ausgeschüttelt aus KCN-Lösung / CCl_4-Fraktion			2010				
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: CCl_4-Fraktion				7,4	9 2		
			Ausgeschüttelt aus NH_4-Oxalat-Lösung: H_2O-Fraktion						6,3	
			Gesamtergebnis	(3,0)		2010	7,4	9,2	6,3	
			Zu finden waren γ			1850	7,9	8,5	6,5	

Versuchs-Nr.	Ausgeschüttelt aus			Cu	Bi	Pb	Cd	Zn	Ni	Co
6	100 ccm Lösung II nach Zusatz von je 10–20 γ d. unt. ang. Elemente*)	Gefunden γ	Ausgeschüttelt aus HCl-Lösung	(111)				(?)		
			Ausgeschütt. aus neutrals. Lösung: Orientierende Aufnahmen			(502)				
			Ausgeschüttelt aus KCN-Lösung: CCl_4-Fraktion			458				
			Ausgeschüttelt aus KCN-Lösung: H_2O-Fraktion							78,2
			Gesamtergebnis	(111)		480				78,2
			Zu finden waren γ	90		433				82,6

*) Al [1 mg], Tl, Ag, Au, Pt, Sn, Sb, Mo, V, W, Se, Te, Cr, U, Tl, Zr, Be, Th, Ce, La, Er, Pr, Nd.

Auf die oben beschriebene Art wurden die in Tabelle X zusammengestellten Proben analysiert. Je nach den im Überschuß vorhandenen Metallmengen, welche durch orientierende polarographische Aufnahmen ermittelt wurden, konnte ein zweckmäßiger Analysengang eingeschlagen werden. Es soll nicht verschwiegen werden, daß das Ausschütteln größerer Mengen von Schwermetallen ziemlich umständlich ist. Man benötigt für 0,001 Millimol Schwermetall etwa 10—15 ccm einer Tetrachlorkohlenstofflösung, welche 5 mg Dithizon in 100 ccm enthält. Bei den meisten Mineralwässern sind höchstens insgesamt 0,002 Millimol von den nach unserem Verfahren ausschüttelbaren Schwermetallen vorhanden; das sind in 10 l Wasser 0,02 Millimol, welche 200 bis 300 ccm Dithizon-Tetrachlorkohlenstofflösung benötigen. Bei Wässern, welche die in Betracht kommenden Schwermetalle in größeren Konzentrationen enthalten, dürfte es vorteilhaft sein, geringere Volumina aufzuarbeiten; solche Mineralwässer sind übrigens selten[12], und ihr Gehalt an den betreffenden Schwermetallen meist schon bekannt. Der Modellversuch Nr. 5 in Tabelle X, bei welchem ein etwa 300facher Bleiüberschuß die Bestimmung der anderen Schwermetalle erschwerte, dürfte bei Mineralwasseruntersuchungen kaum praktische Bedeutung haben. Maßgebend ist der Versuch Nr. 3,

[12] Eine gute Zusammenstellung findet sich in der Veröffentlichung von S. S. Miholic. l. c.

dessen Zinkmengen denen von 10 l Karlsbader Sprudel[13] entsprach. Auch auf den Versuch Nr. 6 sei hingewiesen, welcher zeigt, daß die Anwesenheit einer ganzen Reihe von Elementen die Bestimmung unserer Metalle nicht stören. Bis auf einige seltene Elemente sind bei diesem Versuch die meisten Stoffe vertreten, welche W. SCHEFFER und P. MÜLLER[14] bei ihren spektrographischen Untersuchungen im Karlsbader Sprudel gefunden haben. Jedenfalls zeigen die Versuche, welche in Tabelle X angegeben sind, daß der eingeschlagene Weg brauchbare Resultate gibt und es ist fraglos, daß die in Tabelle IX angeführten Analysen sich nach dem Ausschütteln aus Salzlösungen ebenso ausführen lassen. Die erreichte Genauigkeit entspricht freilich nicht dem gesteckten Ziel, denn die in Aussicht genommene Fehlerbreite von $\pm 10\%$ wurde überschritten.

Zusammenfassend ist zu sagen, daß in der vorliegenden Arbeit mit Hilfe der extraktiven Anreicherung nach H. FISCHER[4] und der polarographischen Methode von J. HEYROVSKÝ[8] ein Verfahren ausgearbeitet wurde, welches gestattet, die Schwermetalle Kupfer, Wismut, Blei, Cadmium, Zink, Nickel und Kobalt in Mengen bis zu etwa 10 γ quantitativ zu bestimmen, und zwar auch neben Salzen, welche den in 10 l Karlsbader Sprudel vorhandenen entsprechen. Die genannten Schwermetalle ließen sich nebeneinander mit einer Fehlerbreite von $\pm 20\%$ nach Trennung von folgenden gleichzeitig anwesenden Begleitstoffen quantitativ ermitteln:

1. Ca ($2{,}5 \cdot 10^5$-fache Menge), Mg ($9 \cdot 10^4$-), Fe ($3{,}2 \cdot 10^3$-, Na (etwa $4 \cdot 10^4$-), Mn ($6 \cdot 10^2$-), Sr ($5 \cdot 10^2$-), Cl (etwa $7{,}5 \cdot 10^0$-), PO_4 ($\cdot 10^2$-), AsO_4 ($4 \cdot 10^2$-) und F ($4 \cdot 10^3$-fache Menge), oder

2. Na ($1{,}7 \cdot 10^6$-), K ($1 \cdot 10^5$-), Li ($3 \cdot 10^3$-), NH_4 ($1{,}5 \cdot 10^2$-), Cl (etwa $1{,}7 \cdot 10^6$-), SO_4 ($1{,}6 \cdot 10^6$-), HBO_2 ($4 \cdot 10^3$-), Br ($1 \cdot 10^3$-) und J (5-fache Menge).

Die quantitative Bestimmung der hier in Betracht kommenden Schwermetalle gelang auch dann, wenn Kupfer, Blei oder Zink in etwa 100-fachem Überschuß in bezug auf die anderen

[13] Nach der Analyse von E. LUDWIG und E. ZDAREK, Wien 1910, Österr. Bäderbuch **1914**, 281.

[14] W. SCHEFFER und P. MÜLLER. Z. Kurortwiss. **1**, 1 (1931).

zu bestimmenden Metalle vorlag. Außerdem konnte jedes der Metalle Kupfer, Wismut, Blei, Cadmium, Zink, Nickel und auch Kobalt quantitativ ermittelt werden, wenn alle anderen der eben genannten Ionen in etwa je 10-facher Menge anwesend waren. Diese auf Grund unserer Versuche gemachten Angaben sind keineswegs als Grenzverhältnisse zu werten.

Mit Hilfe der angegebenen Methode sollen nun Bestimmungen von Schwermetallspuren in Mineralwässern durchgeführt werden und es ist anzunehmen, daß dieses Verfahren auch bei anderen Untersuchungen mit Erfolg herangezogen werden kann.

Bei der Ausführung vorliegender Arbeiten waren die Herren W. Sack, Ing. W. Wahle, K. Weigner und G. J. Zellner behilflich. Auch an dieser Stelle sei Herrn Prof. Dr. J. Heyrovsky und Herrn Dr. V. Majer für die Unterstützung gedankt, durch die sie uns das Arbeiten mit dem Polarographen erleichterten.

Ein neuer Apparat zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Kampfermethode.

Von

Carl Tiedcke.

Aus der Chemischen Abteilung der Deutschen Forschungsanstalt für Tuberkulose, Hamburg-Eppendorf.

(Eingelangt am 5. Juli 1935.)

Zur Bestimmung des Molekulargewichtes nach der Kampfermethode von Rast, bedient man sich nach allgemeiner Vorschrift eines gewöhnlichen Schmelzpunktbestimmungsapparates, d. h., die betreffende Substanz mit dem Kampfer in einem Schmelzpunktsröhrchen gemischt, wird in einem Schwefelsäurebad erhitzt und die Schmelztemperatur an einem in ein Fünftel Grade geteilten Thermometer abgelesen. Dieser Ausführung stehen manche Nachteile entgegen. Bevor ich auf diese zu sprechen komme, möchte ich den von mir angegebenen Apparat skizzieren. Er besteht aus dem Schliffkolben A (siehe Abbildung), der ein Fassungsvermögen von etwa 250 cm^3 hat und die Form eines Walterkolbens aufweist, und dem Schliffstopfen S. Dieser Schliffstopfen hat zentral gelegen eine Schliffbohrung, die zur Aufnahme des Thermometers T dient, ähnlich wie bei den Pyknometern mit Schlifthermometern. Ferner besitzt der Schliffstopfen seitlich gelegen ein eingeschmolzenes Glasrohr a von 5 mm lichter Weite und 100 mm Länge, das als Führungsrohr für den Rührer R dient. Auf der diesem Führungsrohr entgegengesetzten Seite befindet sich eine Aufhängevorrichtung für das Schmelzpunktrohr. Diese besteht aus dem am Schliffstopfen angeschmolzenen Glasstab b von 5 mm Durchmesser und 80 mm Länge und dem an diesem angeschmolzenen Rohr c von 5 mm lichter Weite und 30 mm Länge, das als Führungsrohr für das Schmelzpunktsröhrchen dient. Dieses kann

an einem am Glasstab b eingeschmolzenen Platinhäkchen d aufgehängt werden, wobei man den Hals des Schmelzpunktrohres mit einer Öse versieht.

Die Vorteile der neuen Apparatur sind folgende: Durch die Anbringung eines Schliffstopfens wird eine Verschmutzung der Schwe-

felsäure vermieden. Bei Verwendung eines Kork- oder Gummistopfens verfärbt sich die Schwefelsäure innerhalb kurzer Zeit braun und die Schmelzpunktsnahme wird erschwert, wenn nicht sogar unmöglich gemacht. Muß man doch bedenken, daß es sich bei der Molekulargewichtsbestimmung nach der Kampfermethode nicht um scharfe Schmelzpunkte, sondern um Schmelzpunktsintervalle handelt, wobei die letzten Kristallflitterchen in der Lösung

den Endpunkt der Reaktion anzeigen. Die Verfärbung der Schwefelsäure wird besonders bei häufigen Molekulargewichtsbestimmungen als sehr lästig empfunden, abgesehen davon, daß es nicht gerade rentabel ist, die verschmutzte Schwefelsäure häufig ersetzen zu müssen.

Einen ganz besonderen Vorteil des Apparates gegenüber der sonst üblichen Ausführungsform erblicke ich in der Anbringung einer Aufhängevorrichtung für das Schmelzpunktsröhrchen. Die zur Bestimmung des Molekulargewichtes dienenden Schmelzpunktröhren lassen sich nämlich gar nicht oder nur schwerlich durch einfache Schwefelsäureadhäsion am Thermometer befestigen, weil sie ja infolge ihrer größeren Dimensionierung schwerer sind als die zur gewöhnlichen Schmelzpunktsbestimmung dienenden. Man ist daher gezwungen, sie mit Drahtschlingen am Thermometer zu befestigen, und zwar mit mindestens zwei, um ihren Auftrieb in der Schwefelsäure zu verhindern. Abgesehen davon, daß diese Manipulation eine ziemlich umständliche Operation ist, gibt auch der Draht zu einer Verschmutzung der Schwefelsäure Anlaß. Es hat sich dann noch als einfacher und zweckmäßiger erwiesen, das Schmelzpunktsröhrchen durch Hineinschieben in eine vorgebohrte Höhlung am Kork- bzw. Gummistopfen zu befestigen. Da aber Kork bzw. Gummi aus oben erwähnten Gründen an der Apparatur vermieden werden müssen, konnte auch diese Art der Anbringung des Schmelzpunktsröhrchens nicht befriedigen. Bei der von mir angegebenen Aufhängevorrichtung wird das mit einer Öse zu versehende Schmelzpunktrohr von unten her durch das Führungsrohr c hindurchgeschoben und am Platinhäkchen aufgehängt, wobei dieses entsprechend umgebogen ist[1]. Das Schmelzpunktrohr hängt so fast unbeweglich in der Schwefelsäure direkt neben der Quecksilberfüllung des Thermometers. Der Rührer wird zweckmäßig derart bedient, daß man eine am oberen Ende befestigte Schnur über ein Glasrohr als Winde führt, und durch Her-

[1] Es ist absolut unratsam, das Platinhäkchen für jede Aufhängung des Schmelzpunktröhrchens neu zu formen, da diese Manipulation natürlich bald zum Abbrechen des Platindrahtes führen würde. Das Platinhäkchen ist vielmehr ein für allemal in die passende Lage zu biegen, das heißt zweckmäßig so, daß ein flacher Haken entsteht, dessen Ende etwas abwärts gerichtet ist.

unterziehen den Rührer bewegt. Eine gute Durchmischung der Heizflüssigkeit erweist sich als sehr zweckmäßig.

Durch die Anwendung einer größeren Menge Schwefelsäure (etwa 150 cm^3) als Heizbad wird einer zu starken Temperatursteigerung vorgebeugt. Die Flamme eines halb aufgedrehten Bunsenbrenners bewirkt ungefähr die zulässige Temperatursteigerung von 2° pro Minute.

Der Apparat läßt sich sehr leicht hantieren und dürfte kaum empfindlicher sein als ein einfacher Schmelzpunktsbestimmungsapparat, zumal das Thermometer ja gesondert herausgenommen werden kann. Es ist gar nicht nötig und auch nicht ratsam, die beiden Schliffstopfen fest anzuziehen. Sie sind so konstruiert, daß ein loses Draufsetzen schon absolute Dichtigkeit gegen die im Kolben sich bildenden Schwefelsäuredämpfe sichert. Die Verwendung eines Schmiermittels für die beiden Schliffe ist nicht zu empfehlen, da dieses nur eine vorzeitige Verschmutzung der Schwefelsäure herbeiführen würde.

Die alleinige Herstellung und den Vertrieb des Apparates hat die Firma Heinrich A. Kroll, Carl Stelling Nachf., Hamburg 11, übernommen.

Über die quantitative Bestimmung des Silbers auf elektrolytischem Wege.

Von

A. Friedrich und S. Rapoport.

Aus dem Institut für medizinische Chemie der Universität Wien.

(Eingelangt am 9. Juli 1935.)

Die quantitative mikroanalytische Bestimmung des Silbers in organischen Substanzen wird am besten durch die Bestimmung des Glührückstandes durchgeführt. Dieser einfache Weg ist aber in vielen Fällen nicht gangbar, da die Gegenwart anderer anorganischer Bestandteile diese Methode ausschließt. Es bleibt unter solchen Umständen nur die Möglichkeit, das Untersuchungsmaterial in Lösung zu bringen und das Silber nach einer anderen quantitativen Methode zu bestimmen. Von den hier in Frage kommenden Methoden wäre die elektrolytische Bestimmung des Silbers in erster Linie in Betracht zu ziehen. Zählen doch die elektrolytischen Methoden zu den genauesten quantitativen Methoden, die überdies den Vorteil haben, infolge ihrer einfachen experimentellen Durchführung keinen weiteren Fehlermöglichkeiten Raum zu geben.

Es war daher naheliegend, die Silberbestimmungen mit dem Mikroelektrolysenapparat nach F. Pregl[1] zu versuchen. R. Neumann-Spallart[2] hat solche Bestimmungen durchgeführt, wobei er mit Cyankalilösung arbeitete bei 3 bis 5 Ampère und 3½ bis 4 Volt Spannung. Seine Resultate stimmen innerhalb einiger Gamma. R. Strebinger und I. Pollak[3] führten die Bestimmung

[1] F. Pregl, Die quantitative organ. Mikroanalyse; 3. Aufl., Berlin (1930).
[2] Mikrochemie, **2**, 157 (1924).
[3] Mikrochemie, **3**, 38 (1925).

unter ähnlichen Bedingungen, doch nur bei 0.1 bis 0.2 Ampère durch; sie fügten der Lösung etwas Lauge zu, damit der Silberniederschlag auf der Elektrode besser haftet und wechselten außerdem nach Beendigung der Elektrolyse die Badflüssigkeit gegen Wasser aus, um Silberverluste zu vermeiden. Trotz dieser Verbesserungen erreichen ihre Testanalysen auch nicht annähernd die Resultate von R. Neumann-Spallart.

An unserem Institute wurden elektrolytische Silberbestimmungen nach diesen Angaben wiederholt versucht. Es ergaben sich regelmäßig schwankende Werte und fast immer Silberverluste von 30 bis 60 Gamma. Bei diesen Bestimmungen wurde der von R. Strebinger und I. Pollak durchgeführte Austausch der Badflüssigkeit vor Entnahme der Elektroden regelmäßig durchgeführt; ohne diese Vorsichtsmaßregel waren die Resultate noch wesentlich schlechter. Eine Bestätigung unserer Versuchsergebnisse fanden wir in einer Veröffentlichung von H. Thomälen [4], welcher angibt, daß bei Anwendung von Cyankalilösungen das Silber auf der Elektrode schlecht haftet.

Diese Methoden kommen auch, selbst wenn sie einwandfreie Ergebnisse lieferten, für die praktische Anwendung nicht ohneweiters in Frage. Man muß berücksichtigen, daß in vielen Fällen das Untersuchungsmaterial im Mikrokjeldalkölbchen einer vollkommenen Veraschung unterzogen werden muß und dann der Kölbcheninhalt in das Elektrolysengefäß zu überleeren ist, welches nur mit 6 bis 7 ccm Flüssigkeit beschickt werden darf. Dieser Vorgang hat an sich schon mit Bedacht zu geschehen, will man das zulässige Volumen nicht überschreiten; kommt nun hier eine weitere Operation dazu, z. B. Neutralisation der Lösung, so ergeben sich neue experimentelle Schwierigkeiten, die sich keinesfalls günstig auswirken können. Die Bestimmung des Silbers in schwefelsaurer Lösung ist sonach der an die Veraschung unmittelbar anschließende, einfachste und erstrebenswerteste Weg.

Die Ausarbeitung dieser Bestimmung wurde uns durch das Studium der in der Makroanalyse gemachten Erfahrungen wesentlich erleichtert. Schon seit dem Jahre 1880 ist durch C. Luckow [5] be-

[4] C. 1894, II, 666.

[5] Ztschr. f. analyt. Chem. **19**, 15 (1880).

kannt, daß bei der elektrolytischen Silberbestimmung ein Teil des Silbers anodisch als Silbersuperoxyd abgeschieden wird und sich dadurch der quantitativen Bestimmung entzieht. Durch Zugabe von Glycerin, Milchzucker oder Weinsäure konnte LUCKOW diese Erscheinung verhindern und zu richtigen Werten gelangen. F. W. KÜSTER und H. v. STEINWEHR[6] fügten aus demselben Grunde Alkohol zu. Diese Angaben wurden mit dem Mikroelektrolysenapparat nachgeprüft und konnten vollauf bestätigt werden; die besten Erfahrungen wurden mit Weinsäurezusatz gemacht.

Einen weiteren wesentlichen Punkt bildete die für diese Bestimmung zweckmäßigste Badspannung. Nach Angaben von J. S. HUGHES und I. R. WITHROW[7] wird bei einer Spannung bis 1.3—1.4 Volt das Silber in der günstigsten Form abgeschieden. Bei dieser Badspannung ist jedoch die Abscheidung des Silbers innerhalb einer Stunde noch nicht quantitativ. Die Elektrolysendauer wesentlich zu verlängern ist wegen des allmählichen Verbrauches der zugefügten Weinsäure auch nicht günstig. Es wurde daher versucht, zu Beginn der Elektrolyse mit 1.3 bis 1.4 Volt Spannung zu arbeiten und nach Ablauf einer Viertelstunde das restliche Silber bei einer Spannung von 1.8 Volt auf die Elektrode zu bringen. Die Ergebnisse waren sehr günstig.

Für die Abscheidung des Silbers erwies sich ferner das Erhitzen der Lösung vorteilhaft, jedoch ist das Kochen zu vermeiden. Nach Beendigung der Elektrolyse muß die Badflüssigkeit weitestgehend gegen Wasser ausgetauscht werden, ehe die Elektroden herausgezogen werden; durch Abkühlen der Badflüssigkeit allein ist ein Silberverlust nicht zu vermeiden.

Durchführung der Bestimmung.

I. Vorbereitung der Netzelektrode: Die Netzelektrode wird vor jeder Bestimmung in konz. Salpetersäure getaucht, ungefähr eine halbe Minute darin belassen, dann mit Leitungswasser abgespült und nun nach PREGL's Vorschrift der Reihe nach

[6] C. 1898, I, 1204.
[7] C. 1911, I, 426.

in destill. Wasser, 96% igen Alkohol und schließlich in Äther getaucht. Das Trocknen der Elektrode kann durch 5 Minuten langes Schwenken an der Luft erreicht werden. Wir ziehen es jedoch vor, eine Nickelschale von 10 cm Durchmesser mit kleiner Flamme zu erhitzen und die Elektrode, an der Mitte des Stieles mit einer Metallpinzette haltend, in der warmen Luft kreisförmig zu bewegen (30 bis 60 Sekunden). Anschließend wird das in das Quecksilbernäpfchen tauchende Ende kurz ausgeglüht und die Elektrode auf das Häkchen am Elektrolysenapparat aufgehängt. Nach 5 Minuten Abkühlen wird die Elektrode gewogen.

II. Vorbereitung der Lösung. Handelt es sich um ein wasser- bzw. säurelösliches Silbersalz, so wird das Salz am besten mit dem Lieb'schen Wägeröhrchen [8] abgewogen und direkt in das trockene Elektrolysengefäß überleert. Man nimmt es mit 4 bis 5 ccm Wasser auf, fügt einige Tropfen konz. Schwefelsäure zu, schüttelt um und gibt schließlich 1 ccm einer 20% igen Weinsäurelösung zu.

Wurde das Untersuchungsmaterial einer feuchten Veraschung [9] unterzogen, so muß schließlich die konz. Schwefelsäure auf ein Volumen von 1 ccm eingeengt werden. Zur Überleerung der abgekühlten Säure stellt man das Elektrolysengefäß am besten in ein kleines Erlenmeyerkölbchen, legt den Hals des Kjeldahlkölbchens an die Mündung des Elektrolysengefäßes an, läßt langsam die Säure abfließen und wartet einige Zeit, bis das Abtropfen aufhört. Nun wird die Mündung kurz mit Wasser abgespritzt, anschließend das Kjeldahlkölbchen zweimal mit wenig Wasser nachgewaschen, das Spülwasser in gleicher Weise wie die Schwefelsäure in das Elektrolysengefäß überleert. Zum guten Gelingen dieses Vorganges ist eine kleine Spritzflasche mit dünner Ausflußspitze nötig; ferner empfiehlt es sich, sitzend an einem Tische zu arbeiten und beide Arme auf die Tischplatte aufzustützen. Zum Abschluß wird 1 ccm 20% ige Weinsäurelösung in das Kjehldahlkölbchen gebracht und nach Umschwenken in das Elektrolysengefäß überleert.

Sollte bei der Vorbereitung der Lösung schon vor dem Zusatz von Weinsäure das Volumen von 7 ccm erreicht werden, so ver-

[8] u. [9] siehe: A. Friedrich, Die Praxis der quant. organischen Mikroanalyse. Leipzig-Wien 1933.

zichtet man auf den Zusatz der Lösung und gibt 0.2 g feste Weinsäure in das Elektrolysengefäß.

III. Elektrolyse: Das Elektrolysengefäß wird in den Ring des Apparates gesteckt und dieser so gestellt, daß der Boden des Gefäßes 7 cm von der Brennerdüse entfernt ist. Man heizt zunächst mit größerer Flamme, bis die Lösung heiß geworden ist, und dreht dann den Brenner auf ein ganz kleines Flämmchen zurück.

Nun wird die gewogene Netzelektrode eingeführt und zwecks guter Durchmischung der Lösung einigemale auf und ab bewegt; dann hängt man sie in das Kontaktnäpfchen und verschiebt das Elektrolysengefäß im Ringe so, daß die Elektrode vom Boden des Gefäßes und der Oberfläche der Lösung gleich weit entfernt ist. Nach Einführung der Anode wird der Stromkreis geschlossen und die Badspannung auf 1.3 bis 1.4 Volt eingestellt. Eine Viertelstunde später geht man mit der Badspannung auf 1.8 Volt und setzt die Elektrolyse eine weitere halbe Stunde fort, womit die Elektrolyse beendet ist.

Bezüglich Apparatur und Schaltung sei auf die unter 1 und 8 genannten Bücher verwiesen. Wir verwenden als Stromquelle eine Taschenlampenbatterie, als Widerstand einen einfachen Schiebewiderstand für 1350 Ohm. Es empfiehlt sich, zu Beginn der Elektrolyse für einen Augenblick den Stromdurchgang zu unterbrechen, indem man die Anode aus dem Kontaktnäpfchen hebt und gleichzeitig das Voltmeter beobachtet. Bewirkt die Unterbrechung keine Änderung im Ausschlag des Voltmeters, so sind die Kontakte an der Apparatur nicht in Ordnung.

IV. Abschluß der Bestimmung: Nach Ablauf der Elektrolysenzeit wird der Brenner abgedreht und mit dem Austausch der Badflüssigkeit begonnen. Zu diesem Zwecke verwendet man eine Spritzflasche, deren bewegliche Ausflußspitze zu einer 5 bis 7 cm langen Kapillare ausgezogen ist; das Lumen der Kapillare kann 2 mm Durchmesser haben. Diese lange Ausflußspitze führt man längs der Gefäßwand ein, bis die Spitze in unmittelbare Nähe des oberen Randes der Netzelektrode kommt, spritzt dann Wasser in die Badflüssigkeit, bis das Elektrolysengefäß fast voll

ist und entfernt nun wieder vorsichtig die Spitze. Zum Abhebern der Flüssigkeit bedient man sich eines einfachen Hebers in Form eines zweimal rechtwinklig abgebogenen Glasrohres; der längere Schenkel ist 18, der kürzere 13, das horizontale Mittelstück 12 cm lang, das Lumen 2 bis 3 mm weit. Dieser Heber wird mit der Öffnung des längeren Schenkels unter den Wasserstrahl gebracht und, sobald das Röhrchen gefüllt ist, diese mit dem Daumen verschlossen. Nun führt man den kürzeren Schenkel bis in unmittelbare Nähe des oberen Netzelektrodenrandes ein, öffnet den längeren Schenkel und läßt das Wasser vollkommen abfließen.

Das Einspritzen und Abhebern des Wassers in der vorangehend beschriebenen Weise muß viermal wiederholt werden. Es sei besonders darauf hingewiesen, daß ein einfaches Einfüllen von Wasser in das Elektrolysengefäß nicht zu dem erforderlichen, weitgehenden Austausch der Badflüssigkeit führt.

Nach Austausch der Badflüssigkeit werden beide Elektroden mit den Fingern erfaßt und rasch nacheinander, zuerst die Anode, aus dem Elektrolysengefäß gezogen. Die Netzelektrode wird sogleich in bereitstehendes destilliertes Wasser, dann Alkohol und schließlich Äther getaucht und nun in der früher beschriebenen Weise getrocknet und für die Wägung vorbereitet.

Das Öffnen des Stromkreises erfolgt immer erst nach Entfernung der Elektroden.

V. Wägung der Elektrode: Die Wägung der Elektrode erfolgt bekanntlich durch Aufstellen derselben auf die Schale der Mikrowage (nicht hängen). Es ist selbstverständlich, daß bei jeder Wägung der Elektrode die Nullpunktslage der Waage ermittelt wird und beobachtete Änderungen derselben in das Ergebnis eingerechnet werden müssen. Wir haben weiters gefunden, daß es sehr zweckdienlich ist, nach erfolgter Wägung die Elektrode durch Eintauchen in konz. Salpetersäure vom Silberbelag zu befreien, in der eingangs beschriebenen Weise zu reinigen und zu trocknen und unmittelbar darauf ohne Silber wieder zur Wägung zu bringen. Das jetzt ermittelte Gewicht soll mit dem vor der Bestimmung gefundenen übereinstimmen. Bei dieser Gelegenheit haben wir

öfters beobachtet, daß die blanke Elektrode nach der Bestimmung etwas leichter war als vor der Bestimmung. Die Gewichtsdifferenzen lagen zwischen 3 und 15 Gamma.

Tritt eine solche Gewichtsdifferenz auf, so wird immer das Gewicht dieser zweiten Wägung zur Berechnung herangezogen. Es ist sehr leicht möglich, daß die Ursache solcher Gewichtsdifferenzen in einer geringen Löslichkeit der an der Elektrode befindlichen Glaskügelchen in der heißen Badflüssigkeit zu suchen ist.

Analysenbeispiele.

Einwaage von Silbernitrat	Ag berechnet	Ag gefunden	Fehler
5.673 mg	3.602 mg	3.605 mg	+ 3 γ
4.261 mg	2.706 mg	2.707 mg	+ 1 γ
5.682 mg	3.608 mg	3.609 mg	+ 1 γ
2.412 mg	1.531 mg	1.534 mg	+ 3 γ
2.700 mg	1.714 mg	1.717 mg	+ 3 γ
5.114 mg	3.247 mg	3.242 mg	— 5 γ
1.439 mg	0.914 mg	0.913 mg	— 1 γ

Silbernitratlösung: 1 ccm entspricht 35.3 γ Ag.

141 γ	144 γ	+ 3 γ
141 γ	138 γ	— 3 γ
70 γ	76 γ	+ 6 γ
35 γ	32 γ	— 3 γ
35 γ	41 γ	+ 6 γ

Silberbestimmungen im biologischen Material.

Bei der Anwendung der elektrolytischen Silberbestimmung auf biologisches Material (Harn, Blut, Organe) waren eine Reihe von Schwierigkeiten zu überwinden. Zunächst mußte ein neues Veraschungsverfahren ausgearbeitet werden, um bei stark schäumen-

dem Material, wie z. B. Leber, die Veraschung von 3 bis 5 g Organmaterial im Mikrokjeldahlkölbchen einwandfrei durchzuführen. Weiters liegt in den meisten Fällen das Silber nach der Veraschung als Chlorid vor und muß erst durch entsprechend langes Kochen mit konz. Schwefelsäure in Sulfat übergeführt werden. Schließlich ist bei Gegenwart von Blutfarbstoff die scharfe Trennung des Silbers von Eisen durchzuführen. Über diese für die Anwendung auf biologisches Material erforderlichen Bedingungen wird, sobald die Methoden entsprechend erprobt sind, berichtet werden.

Stufenphotometrische Bestimmung des freien Chlors im gechlorten Wasser.

Von

L. Goldenberg.

Aus dem Physiologischen Institut der deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 11. Juli 1935.)

Zur Bestimmung der nach Sterilisierung mit Chlor im Wasser verbleibenden Chlormengen bedarf man einer möglichst einfachen und raschen Methode. Da es sich gewöhnlich um die Bestimmung kleinster Mengen handelt, werden meistens kolorimetrische Methoden verwendet, von denen in der Praxis, insbesondere in Amerika, die Bestimmung mit o-Tolidin besonders vorgezogen wird.

Es lag nun nahe, dieses Verfahren auch stufenphotometrisch zu bearbeiten, da schon durch die Unabhängigkeit von Standardlösungen die Methode wesentliche Vorteile bietet. Dazu kam die in der Verwendungsbreite des Pulfrich-Photometers gegebene Möglichkeit, diese Farbreaktion auch in ihrem Ablauf näher studieren zu können.

Zur Herstellung des o-Tolidinreagens sind in der Fachliteratur mehrere Vorschriften angegeben.

J. W. Ellms und S. J. Hauser[1] empfehlen ein Reagens, das 1 g o-Tolidin in 1 Liter 10%iger Salzsäure enthält. In einer späteren Veröffentlichung[2] empfehlen die Autoren bei Anwesenheit von Ferrisalzen und Nitriten die Verwendung eines schwefelsauren Reagens. Dadurch wird die Wirkung der etwa vorhandenen Ferrisalze und Nitrite abgeschwächt, wobei aber auch die Empfindlichkeit des Reagens gegenüber Chlor bedeutend abnimmt. Außerdem kann infolge der geringen Löslichkeit des o-Tolidins in Schwefelsäure die gewünschte Konzentration nicht erreicht werden. Auch das oben genannte salzsaure o-Tolidinreagens hat neben dem Vorteil eines größeren Säuregehaltes den

[1] Journ. Ing. Eng. Chem. **5**, 915 (1913); Journ. Soc. Chem. Ind. **32**, 1125 (1913).

[2] Journ. Ind. Eng. Chem. **6**, 553 (1914).

Nachteil, daß die vorgeschriebene o-Tolidinmenge (1 g) in einem Liter 10%iger Salzsäure nicht vollständig aufgelöst werden kann. Zwar löst sich bei Erwärmung diese Menge auf, fällt aber nach 1 oder 2 Tagen teilweise wieder aus, was zu beträchtlichen Fehlern führen kann.

C. E. Roake [3] verwendet ein Reagens mit weniger Salzsäure, und zwar 1 g o-Tolidin, 100 ccm konz. Säure und 900 ccm Wasser. Zu 100 ccm des Untersuchungswassers wird 1 ccm Reagens zugegeben.

H. F. Muer und F. E. Hale [4] fügen bei größerem Chlorgehalt 5 ccm Reagens zu 100 ccm Wasser zu. Diese Menge soll sogar bei außerordentlich hartem Wasser vollkommen ausreichen, um die für den günstigen Reaktionsverlauf nötige Säurekonzentration zu schaffen.

Das zur stufenphotometrischen Methode verwendete o-Tolidinreagens wurde folgendermaßen hergestellt: Das käufliche o-Tolidin wurde aus Alkohol zweimal umkristallisiert [5]. Um auch größere Chlormengen bestimmen zu können, wurden 2 g des umkristallisierten o-Tolidins pro 1000 ccm Reagenslösung verwendet. Das eingewogenene o-Tolidin wurde in einem Becherglas mit 10 ccm Salzsäure (1 Teil konz. Säure [d = 1,18—1,19] + 4 Teile Wasser) fein verrieben und 150—200 ccm dest. Wasser hinzugefügt; das o-Tolidin ging sofort in Lösung. Diese Lösung wurde in einen 1000-ccm-Meßkolben gebracht, das Becherglas mit dest. Wasser nachgespült und der Kolben fast bis zur Hälfte mit dest. Wasser aufgefüllt. Schließlich wurden 490 ccm Salzsäure (1 : 4) zugegeben, durchgemischt und bis zur Marke aufgefüllt. Dieses Reagens ist, im Dunkeln aufbewahrt, längere Zeit haltbar.

Es wurde nun durch Einleiten von Chlor (entwickelt durch Einwirkung von HCl auf $K_2Cr_2O_7$) in Wasser ein konzentriertes Chlorwasser hergestellt, dieses dann entsprechend verdünnt und der Gehalt an wirksamem Chlor (freies Chlor + Hypochlorit) maßanalytisch bestimmt. Die so erhaltene Lösung diente als Standardlösung zur Herstellung der Farb- und Eichkurven.

Die Farblösungen wurden folgendermaßen hergestellt: In eine Reihe von Meßkolben mit Marken bei 100 und 110 ccm wurde dest. Wasser gebracht, wechselnde Mengen des Chlorwassers zugegeben und mit dest. Wasser bis zur Marke 100 aufgefüllt. Dann wurden je 5 ccm o-Tolidinreagens zugegeben, durchgemischt, darauf 2 ccm

[3] Journ. Ind. Eng. Chem. **17**, 257 (1925).

[4] J. Am. Water Works Ass. **13**, 50 (1925).

[5] Herstellung des o-Tolidins siehe Vanino, Hdb. d. präparativen Chemie, **2**, 498, Stuttgart 1929.

Schwefelsäure (1 : 4) zugefügt [6], bis zur Marke 110 mit dest. Wasser aufgefüllt, wieder durchgemischt und nach etwa 3 Minuten gemessen. Bei der Ausführung der Versuche wurde aus weiter unten angeführten Gründen doppelt destilliertes, kohlensäurefreies Wasser verwendet.

Um das für die Messung günstigste Filter zu wählen, wurde eine Lösung, die in 100 ccm 0,0369 mg Cl_2 enthielt, nach oben gegebener Vorschrift gefärbt und unter Vorschaltung sämtlicher S-Filter gemessen. Der typischen Farbkurve (Abb. 1) ist zu entnehmen, daß das Filter S 43 am geeignetsten ist.

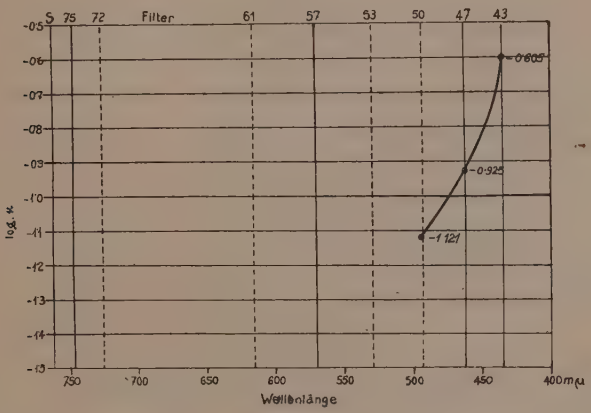


Abb. 1.

Typische Farbkurve einer mit o-Tolidin vorschriftsmäßig gefärbten Chlor-Lösung, die in 110 ccm 0,0369 mg Cl_2 enthält.
Gemessen gegen Wasser.

Zwecks Kontrolle der Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes wurde eine Reihe von Lösungen verschiedenen Chlorgehaltes auf die oben beschriebene Weise hergestellt, gefärbt und

[6] Wie schon erwähnt, vermindert das schwefelsaure o-Tolidinreagens die Wirkung der Nitrite und Ferrisalze, gleichzeitig aber nimmt auch die Empfindlichkeit der Reaktion gegen Chlor ab. Gibt man aber die Schwefelsäure nach Zusatz des salzsauren o-Tolidinreagens zu, so übt dieses keine Wirkung auf die schon gebildete Chlor-o-Tolidinfarbe aus, während es auf die Ferrisalze und Nitrite abschwächend wirkt.

bei einer Schichtdicke von 30, bzw. bei kleineren Chlormengen von 50 mm gegen Wasser gemessen. Die verschiedenen Chlorkonzentrationen und die ihnen entsprechenden negativen Logarithmen der Durchlässigkeit wurden in ein Koordinatensystem eingetragen und ergaben eine Gerade (Abb. 2), die durch den Koordinatenursprung geht. Aus den Mittelwerten mehrerer Messungen wurde die Extinktion berechnet, die zur Berechnung der Eichtabellen (Tabelle VI und VII) diente.

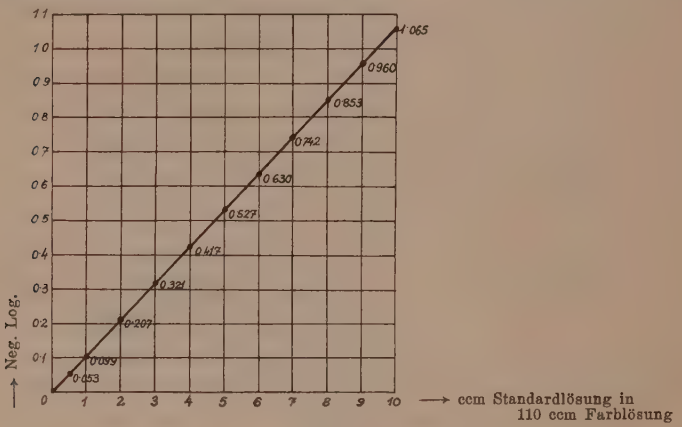


Abb. 2.

Eichkurve der negativen Logarithmen der Durchlässigkeit mit o-Tolidin gefärbter Lösungen, die wechselnde Mengen einer Chlor-Standardlösung in 110 ccm enthalten.

1 ccm Chlor-Standardlösung = 0,00519 mg Cl_2.

Filter S 43. Schichtdicke 30 mm.

Gemessen gegen Wasser.

0,00259 mg Cl_2 in 100 ccm, bezw. 0,0259 mg Cl_2 in 1 Liter Wasser können bei einer Schichtdicke von 50 mm noch leicht nachgewiesen werden (Trommelablesewert = 81,5). Kleinere Mengen könnte man eventuell bei Verwendung von Absorptionsröhren (150 mm Länge) noch bestimmen. Große Chlormengen lassen sich dagegen nur bei Verwendung kleinerer Schichtdicken bestimmen; so kann man bei einer Schichtdicke von 2,5 mm noch 6 mg Cl_2 im Liter erfassen. Derart große Mengen kommen aber bei Untersuchung des Wassers nicht in Betracht.

Das Farbmaximum der Lösungen wird innerhalb einiger Minu-

ten erreicht und bleibt etwa 20 Minuten bestehen, dann nimmt die Farbintensität ab.

Durch Temperaturschwankungen innerhalb 5 und 25° C wird die Farbintensität der Lösungen nicht beeinträchtigt; höhere Temperaturen dagegen bewirken eine raschere Abnahme der Farbintensität. Ebenso dürfen die Lösungen dem Sonnenlichte nicht ausgesetzt werden, da die Farbe dann gleichfalls verblaßt. Diese Tatsache ist schon von HOWARD und THOMPSON[7] und F. R. McCRUMB und W. KENNY[8, 9] beobachtet worden. Deshalb sollen die Farblösungen immer im Dunkeln aufbewahrt werden und im Falle einer Wiederholung der Messung dem Vorratskolben wieder frisch entnommen werden. Damit ist auch die Möglichkeit, daß ein längeres Beleuchten durch die Stupholampe eine raschere Intensitätsabnahme der Farbe bewirken könnte, ausgeschlossen.

Die Farbintensität der Farblösungen ist auch von dem CO_2-Gehalt abhängig. So wurden mehrere Proben von bidestilliertem kohlensäurefreiem Wasser verschieden lange Zeit offen stehen gelassen, zu jeder von diesen die gleiche Chlormenge 0,03117 mg Cl_2 pro 100 ccm zugesetzt, vorschriftsmäßig gefärbt und bei einer Schichtdicke von 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 43 photometriert. In folgender Tabelle I sind die Resultate wiedergegeben.

Tabelle I.

Art des verwendeten Wassers	Gefunden	
	Trommelablesewert	mg Cl_2
Bidestilliertes Wasser, direkt dem Destillierapparate abgenommen	1) 23.4	0.03117
	2) 23.3	0.03123
Dasselbe Wasser, einen Tag offen stehen gelassen	1) 29.2	0.02642
	2) 28.8	0.02671
Dasselbe Wasser, zwei Tage offen stehen gelassen	1) 31.2	0.02499
	2) 32.2	0.02431
Einmal destilliertes Wasser, zugestöpselt mit Chlorkalziumrohr	1) 25.3	0.02950
	2) 25.3	0.02950

[7] Can. Engr. Oct. 12 (1926).
[8] Journ. New Engl. Water Works Ass. 42, 410 (1928).
[9] Journ. New Engl. Water Works Ass. 41, 386 (1927).

Dann wurde in einer Reihe von kohlensäurefreien Wasserproben CO_2 aus einem Kippapparat eingeleitet, zu jeder Probe dieselbe Chlormenge (0,02932 mg Cl_2) zugesetzt, vorschriftsmäßig gefärbt und bei einer Schichtdicke von 30 mm photometriert. Die Resultate sind in folgender Tabelle II zusammengestellt.

Tabelle II.

Bidestilliertes Wasser	Gefunden	
	Trommelablesewert	mg Cl_2
CO_2-frei	25.5	0.02932
3 Minuten schwacher CO_2-Strom eingeleitet	33.5	0.02347
3 Minuten starker CO_2-Strom eingeleitet	59.0	0.01131

Den Tabellen I und II ist zu entnehmen, daß die Kohlensäure die Chlor-o-Tolidinfarbe deutlich abschwächt. Von weiteren Untersuchungen in dieser Richtung wurde vorläufig abgesehen.

Das Verhalten anderer im Wasser vorkommender o-Tolidin oxydierender Stoffe.

Wie Chlor, reagieren auch andere oxydierende Substanzen, indem sie mit o-Tolidin eine Gelbfärbung ergeben. Bei der Wasseruntersuchung sind dies Manganisalze, Nitrite und Ferrisalze. Um den störenden Einfluß dieser Stoffe bei der Bestimmung des freien Chlors auszuschalten, mußte ihr Verhalten zu o-Tolidin näher studiert werden.

Einfluß der Manganisalze.

Vorauszunehmen ist, daß für die Reaktion mit o-Tolidin nur die höherwertige Form des Mangans in Betracht kommt.

Die von Manganisalzen mit o-Tolidin erzeugte Färbung bildet sich ebenso rasch wie die entsprechende Chlorfärbung, hat genau denselben Farbton und ist auch mindestens ebenso lange haltbar. So ergeben 0,25 mg/L Mn bei 30 mm Schichtdicke und Vorschaltung des Filters S 43 eine Ablesung von 36,2, die der Farbe von

0,2 mg/L Cl_2 entspricht. Es ist nicht ausgeschlossen, daß während der Chlorierung ein Teil des im Wasser eventuell vorhandenen zweiwertigen Mangans zu höherwertigem oxydiert wird. Es besteht also dann die Möglichkeit, daß bei der Restchlorbestimmung mit o-Tolidin auch das oxydierte Mangan sich mitfärbt und somit ein größerer Restchlorgehalt vorgetäuscht wird.

Um diese Fehlermöglichkeit auszuschalten, wurde die Vorschrift von H. W. Adams und A. M. Buswell[10] herangezogen. Das höherwertige Mangan wird durch Zugabe von Wasserstoffsuperoxyd in saurer Lösung zu zweiwertigem Mangan reduziert, das mit o-Tolidin nicht reagiert. Die Vorschrift obgenannter Autoren wurde insofern modifiziert, als eine konzentrierte Wasserstoffsuperoxydlösung verwendet und das o-Tolidinreagens nicht nach 40, sondern schon nach etwa 5 Minuten zugegeben wurde. Es wurde also 1 ccm 1%iger Wasserstoffsuperoxydlösung, 2 bis 3 Tropfen 6 n-Schwefelsäure und nach etwa 5 Minuten das o-Tolidinreagens zugegeben.

Es ist zu bemerken, daß aus den schon erwähnten Gründen ein Überschuß an Schwefelsäure vermieden werden soll; 2, höchstens 3 Tropfen genügen vollständig; weitere 3 bis 4 Tropfen können einen Fehler von 10 bis 15% im Sinne niedrigerer Chlorwerte bedingen.

L. H. Enslow[11] empfiehlt zuerst die Chlor- + Manganfarbe mit o-Tolidin zu bestimmen (A-Wert), dann in einer anderen Probe das Wasser auszukochen, bis das freie Chlor weggeht, bzw. sich umsetzt, die abgekühlte Probe mit dem Reagens zu versetzen und hierauf den dem Mangan entsprechenden Wert (B-Wert) zu bestimmen. Die Differenz beider Werte (A—B) soll den Gehalt an Restchlor ergeben. Diese Methode hat den Nachteil, daß sich bei Zusatz von Säure im Falle eventuell einer beim Kochen entstandenen Trübung, bezw. eines Niederschlages das Gleichgewicht zwischen zwei- und mehrwertigem Mangan verschiebt, was zu beträchtlichen Fehlern führen kann. Deshalb wurde von dieser Methode abgesehen.

Einfluß der Nitrite.

Nitrite geben mit o-Tolidin dieselbe Gelbfärbung wie freies Chlor. Die Färbung bildet sich langsam und erreicht ihr Maximum erst nach längerer Zeit. Im Dunkeln aufbewahrt, weist eine mit

[10] J. Amer. Water Works Ass. **25**, 1118 (1933).
[11] Water Works Sewerage **78**, 183 (1931).

o-Tolidin versetzte Nitritlösung ihre Anfangsfarbintensität noch nach einer Stunde auf. Beleuchtet man die Lösung mit der Stupholampe, so vertieft sich die Farbe rasch, und zwar insbesondere in den ersten Minuten. Die Farbintensitätänderung (ausgedrückt in D in %) mit o-Tolidin beleuchteter gefärbter Nitritlösungen ist in Tabelle III wiedergegeben.

Tabelle III.

Gemessen mit einer Schichtdicke von 50 mm. Filter S 43.

Zeit in Minuten nach Füllen der Küvette	mg N_2O_3 pro Liter		
	0.4	1.0	2.0
5′	89.0	78.0	78.0
15′	73.0	30.0	23.0
45′	—	—	7.5
60′	52.0	13.0	—

Durch Temperaturerhöhung wird die Farbbildung beschleunigt. So gibt eine mit o-Tolidin gefärbte Lösung von 2 mg N_2O_3/L nach zwei Minuten langer Erwärmung im Wasserbad von 65° C bei 50 mm Schichtdicke einen Trommelablesewert von 60,0. Die Farbintensität steigt bis zu einem gewissen Punkt, um dann wieder zu sinken.

Nitrite werden bei Chlorierung des Wassers zu Nitraten oxydiert. In saurer Lösung geschieht dies rasch und vollständig. Zu einer Reihe von Lösungen, die Nitrite in einer Menge von 0,05 mg N_2O_3 pro 100 ccm enthielten, wurden wechselnde Mengen Chlor zugegeben, nach Vorschrift gefärbt und dann die zeitliche Farbveränderung gemessen. Die Ablesewerte sind in Tabelle IV wiedergegeben.

Tabelle IV.

Filter S 43.

Lösung	0.05mg N_2O_3 + mg Chlor	Schichtdicke	Zeit in Minuten nach Herstellung der Lösung					
			sofort	10′	20′	30′	40′	60′
1	0.046	50 mm	88.0	85.0	81.2	76.0	44.0	73.0
2	0.115	30 mm	45.0	45.0	45.0	—	—	—
3	0.138	30 mm	15.4	15.4	15.5	15.4	—	—

Aus der Tabelle ist zu ersehen, daß die Färbung der ersten Lösung sich fortwährend verstärkt, die der zweiten und dritten Lösung aber konstant bleibt. Dies deutet darauf hin, daß in der ersten Lösung noch Nitrite vorhanden sind, in der zweiten und dritten Lösung ein Teil des Chlors durch das Nitrit verbraucht ist, während der andere Teil frei bleibt und eine 20 Minuten lang haltbare Färbung mit o-Tolidin ergibt.

Tatsächlich wurde in Lösung 2, entsprechend den Ablesungen in Tabelle VI, statt der zugegebenen 0,115 nur 0,0171 mg Cl_2, in Lösung 3 statt 0,138 nur 0,0401 mg Cl_2 gefunden. Die Differenz zwischen der gefundenen und der tatsächlich zugegebenen Chlormenge beträgt bei Lösung 2 wie bei Lösung 3 0,0979 mg Cl_2; diese Menge wurde von den 0,05 mg N_2O_3 verbraucht. Wenn man nun die Gleichung

$$N_2O_3 + 2\,Cl_2 + 2\,H_2O \rightarrow N_2O_5 + 4\,HCl$$

zugrundelegt, so wird aus dem Verhältnis

$$\begin{matrix} 76.016 : 141.84 = 0.05 : x \\ N_2O_3 \quad : \quad 2\,Cl_2 \end{matrix}$$

die durch das vorhandene Nitrit verbrauchte Chlormenge x mit 0,092 mg Cl_2 errechnet. Der theoretische Wert stimmt mit dem experimentell gefundenen annähernd überein.

Eine Verstärkung der Farbintensität in der von der Stupholampe beleuchteten Probe eines mit o-Tolidin gefärbten chlorierten Wassers kann immer als sicherer Hinweis auf Anwesenheit von Nitriten dienen. Ist das gesamte vorhandene Nitrit oxydiert und auch freies Chlor vorhanden, so bildet sich die Farbe mit o-Tolidin augenblicklich und erreicht innerhalb 2—3 Minuten das Maximum, um dann mindestens 20 Minuten konstant zu bleiben.

L. L. Jenne und H. R. Welsford [12] empfehlen bei Anwesenheit von Nitriten einige Tropfen einer Thiosulfatlösung der Probe zuzugeben, um somit deren störenden Einfluß auszuschalten. Da aber auch das Chlor durch die Thioschwefelsäure verbraucht wird, indem es Schwefel ausscheidet und bei weiterer Einwirkung diesen zu Schwefelsäure oxydiert, wurde von der Anwendung dieser Vorschrift abgesehen.

[12] Industr. and Eng. Chem. **23**, 32 (1931).

Einfluß der Ferrisalze.

Auch Ferrisalze geben mit dem salzsauren o-Tolidinreagens eine Gelbfärbung, die jedoch nur langsam entsteht (Tabelle V).

Tabelle V.

Schichtdicke 50 mm. Filter S 43.

mg Fe (III)/l	D in % nach					
	5′	10′	15′	15′	60′	120′
0.5	100	100	97.0	83.5	—	49.5
1.0	99	94	87.0	45.5	36.2	—
2.0	100	85	66.0	14.2	7.8	—

Der zeitliche Verlauf der Farbintensitätszunahme ist im Gegensatz zu dem der Nitrite sowohl bei Beleuchtung der Lösung mit der Stupholampe, als auch bei Tageslicht derselbe. Das Eintreten des Farbmaximums wird durch Temperaturerhöhung beschleunigt. Ellms und Hauser[2] geben an, daß Schwefelsäure die Bildung der Färbung von Ferrisalzen mit o-Tolidin zwar hemmt, aber die Empfindlichkeit der Reaktion mit Chlor herabsetzt. Fügt man jedoch die Schwefelsäure sofort nach Zugabe des o-Tolidinreagens zu, so bildet sich die durch das Chlor bedingte Färbung vollständig aus, während die Bildung der Eisenfärbung durch die Schwefelsäure gehemmt wird. Deshalb werden bei der Bestimmung des Restchlors nach Zugabe des o-Tolidinreagens sofort 2 ccm Schwefelsäure (1 : 4) zugegeben. Wird die Säure später zugegeben, so besteht die Gefahr, daß auch das Eisen reagiert, da die Anwesenheit von Chlor die Reaktion von o-Tolidin mit Ferrisalz beschleunigt. Dieser Umstand kann selbstredend zu Fehlresultaten im Sinne größerer Chlorwerte führen.

Durchführung der Bestimmung.

Notwendige Reagenzien.

1. o-Tolidinreagens (Herstellung siehe Seite 236).
2. Schwefelsäure (1 : 4).
3. 6 n-Schwefelsäure.
4. 1%ige Wasserstoffsuperoxydlösung.

100 ccm des zu untersuchenden Wassers werden in einen Meßkolben mit Marken bei 100 und 110 ccm gebracht, mit 5 ccm o-Tolidinreagens versetzt, durchgemischt, darauf 2 ccm Schwefelsäure (1 : 4) zugefügt, wieder durchgemischt, bis zur anderen Marke mit dest. Wasser aufgefüllt und photometriert. Die Messung erfolgt unter Vorschaltung des Filters S 43 bei Verwendung einer Schichtdicke von 30, bzw. 50 mm. Die Kompensationsküvette füllt man mit dem zu untersuchenden oder dest. Wasser. Die Messung kann schon einige Minuten nach der Herstellung erfolgen. Die Farblösung ist im Dunklen mindestens 20 Minuten haltbar. Will man die Messung wiederholen, so empfiehlt es sich, die im Dunklen aufbewahrte Lösung von neuem in die Küvette zu füllen. Dem ermittelten Ablesewerte wird der entsprechende Chlorgehalt in mg pro Liter des zu prüfenden Wassers direkt den Tabellen VI, bezw. VII entnommen.

Die Anwesenheit von Nitriten wird durch die bei Beleuchtung der Küvette mit der Stupholampe eintretende Vertiefung der Farbe gekennzeichnet.

Die Störung seitens der Ferrisalze wird durch den sofortigen, nach Zugabe des o-Tolidinreagens erfolgenden Zusatz von Schwefelsäure (2 ccm) verhindert.

Manganisalze werden noch vor der Ausführung der Bestimmung durch Zusatz von 2 bis 3 Tropfen 6 n-Schwefelsäure und 1 ccm 1%iger Wasserstoffsuperoxydlösung zu zweiwertigem Mangan reduziert und somit unschädlich gemacht. Nach 5 Minuten werden 5 ccm Reagens sowie 2 ccm H_2SO_4 (1 : 4) zugesetzt und weiter wie oben verfahren.

Tabelle VI.

Aufstellung, der den Trommelablesewerten entsprechenden Mengen freien Chlors in mg in 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers bei einer Schichtdicke von 30 mm unter Vorschaltung des Filters S 43.

D = Ablesewert an der Trommel. A = Cl_2 in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A
2.0	0.839	6.3	0.593	10.6	0.482	14.9	0.409
2.1	0.829	6.4	0.590	10.7	0.479	15.0	0.407
2.2	0.819	6.5	0.587	10.8	0.478	15.1	0.406
2.3	0.809	6.6	0.583	10.9	0.476	15.2	0.404
2.4	0.800	6.7	0.580	11.0	0.474	15.3	0.403
2.5	0.792	6.8	0.577	11.1	0.472	15.4	0.401
2.6	0.783	6.9	0.574	11.2	0.470	15.5	0.400
2.7	0.775	7.0	0.571	11.3	0.468	15.6	0.399
2.8	0.767	7.1	0.568	11.4	0.466	15.7	0.397
2.9	0.760	7.2	0.565	11.5	0.464	15.8	0.396
3.0	0.753	7.3	0.562	11.6	0.462	15.9	0.395
3.1	0.746	7.4	0.559	11.7	0.460	16.0	0.393
3.2	0.739	7.5	0.556	11.8	0.459	16.1	0.392
3.3	0.732	7.6	0.553	11.9	0.457	16.2	0.391
3.4	0.726	7.7	0.550	12.0	0.455	16.3	0.389
3.5	0.719	7.8	0.547	12.1	0.453	16.4	0.388
3.6	0.713	7.9	0.545	12.2	0.451	16.5	0.387
3.7	0.708	8.0	0.542	12.3	0.450	16.6	0.385
3.8	0.702	8.1	0.539	12.4	0.448	16.7	3.384
3.9	0.696	8.2	0.537	12.5	0.446	16.8	0.383
4.0	0.691	8.3	0.534	12.6	0.445	16.9	0.381
4.1	0.685	8.4	0.532	12.7	0.443	17.0	0.380
4.2	0.680	8.5	0.529	12.8	0.441	17.1	0.379
4.3	0.675	8.6	0.526	12.9	0.440	17.2	0.378
4.4	0.670	8.7	0.524	13.0	0.438	17.3	0.376
4.5	0.666	8.8	0.522	13.1	0.436	17.4	0.375
4.6	0.661	8.9	0.519	13.2	0.435	17.5	0.374
4.7	0.656	9.0	0.517	13.3	0.433	17.6	0.373
4.8	0.652	9.1	0.514	13.4	0.431	17.7	0.372
4.9	0.647	9.2	0.512	13.5	0.430	17.8	0.370
5.0	0.643	9.3	0.510	13.6	0.428	17.9	0.369
5.1	0.638	9.4	0.507	13.7	0.427	18.0	0.368
5.2	0.634	9.5	0.505	13.8	0.425	18.1	0.367
5.3	0.630	9.6	0.503	13.9	0.423	18.2	0.366
5.4	0.627	9.7	0.501	14.0	0.422	18.3	0.364
5.5	0.623	9.8	0.499	14.1	0.420	18.4	0.363
5.6	0.619	9.9	0.496	14.2	0.419	18.5	0.362
5.7	0.615	10.0	0.494	14.3	0.417	18.6	0.361
5.8	0.611	10.1	0.492	14.4	0.416	18.7	0.360
5.9	0.607	10.2	0.490	14.5	0.414	18.8	0.359
6.0	0.604	10.3	0.489	14.6	0.413	18.9	0.358
6.1	0.600	10.4	0.486	14.7	0.411	19.0	0.356
6.2	0.597	10.5	0.484	14.8	0.410	19.1	0.355

Fortsetzung zur Tabelle VI.

D	A	D	A	D	A	D	A
19.2	0.354	27.8	0.275	37.2	0.212	56.5	0.122
19.3	0.353	28.0	0.273	37.4	0.211	57.0	0.121
19.4	0.352	28.2	0.272	37.6	0.210	57.5	0.119
19.5	0.351	28.4	0.270	37.8	0.209	58.0	0.117
19.6	0.350	28.6	0.269	38.0	0.208	58.5	0.115
19.7	0.349	28.8	0.267	38.2	0.207	59.0	0.113
19.8	0.348	29.0	0.266	38.4	0.205	59.5	0.111
19.9	0.346	29.2	0.264	38.6	0.204	60.0	0.110
20.0	0.345	29.4	0.263	38.8	0.203	61.0	0.106
20.2	0.343	29.6	0.261	39.0	0.202	62.0	0.103
20.4	0.341	29.8	0.260	39.2	0.201	63.0	0.099
20.6	0.339	30.0	0.258	39.4	0.200	64.0	0.096
20.8	0.337	30.2	0.257	39.6	0.199	65.0	0.092
21.0	0.335	30.4	0.255	39.8	0.198	66.0	0.089
21.2	0.333	30.6	0.254	40.0	0.197	67.0	0.086
21.4	0.331	30.8	0.253	40.5	0.194	68.0	0.083
21.6	0.329	31.0	0.251	41.0	0.191	69.0	0.080
21.8	0.327	31.2	0.250	41.5	0.189	70.0	0.077
22.0	0.325	31.4	0.249	42.0	0.186	71.0	0.074
22.2	0.323	31.6	0.247	42.5	0.184	72.0	0.070
22.4	0.321	31.8	0.246	43.0	0.181	73.0	0.068
22.6	0.319	32.0	0.244	43.5	0.179	74.0	0.063
22.8	0.317	32.2	0.243	44.0	0.176	75.0	0.062
23.0	0.315	32.4	0.242	44.5	0.174	76.0	0.059
23.2	0.314	32.6	0.241	45.0	0.171	77.0	0.056
23.4	0.311	32.8	0.239	45.5	0.169	78.0	0.053
23.6	0.310	33.0	0.238	46.0	0.167	79.0	0.051
23.8	0.308	33.2	0.237	46.5	0.164	80.0	0.048
24.0	0.306	33.4	0.235	47.0	0.162	81.0	0.045
24.2	0.304	33.6	0.234	47.5	0.160	82.0	0.043
24.4	0.303	33.8	0.233	48.0	0.157	83.0	0.040
24.6	0.301	34.0	0.232	48.5	0.155	84.0	0.037
24.8	0.299	34.2	0.230	49.0	0.153	85.0	0.035
25.0	0.298	34.4	0.229	49.5	0.151	86.0	0.032
25.2	0.296	34.6	0.228	50.0	0.149	87.0	0.030
25.4	0.294	34.8	0.227	50.5	0.147	88.0	0.027
25.6	0.292	35.0	0.225	51.0	0.144	89.0	0.025
25.8	0.291	35.2	0.224	51.5	0.142	90.0	0.023
26.0	0.289	35.4	0.223	52.0	0.140	91.0	0.020
26.2	0.287	35.6	0.222	52.5	0.138	92.0	0.018
26.4	0.286	35.8	0.220	53.0	0.136	93.0	0.016
26.6	0.284	36.0	0.219	53.5	0.134	94.0	0.013
26.8	0.283	36.2	0.218	54.0	0.132	95.0	0.011
27.0	0.281	36.4	0.217	54.5	0.130	96.0	0.009
27.2	0.279	36.6	0.216	55.0	0.128	97.0	0.007
27.4	0.278	36.8	0.215	55.5	0.126	98.0	0.003
27.6	0.276	37.0	0.213	56.0	0.124	99.0	0.002
						100.0	0.000

Tabelle VII.

Aufstellung der den Trommelablesewerten entsprechenden Mengen freien Chlors in mg in 1000 ccm des zu untersuchenden Wassers bei einer Schichtdicke von 50 mm unter Vorschaltung des Filters S 43.

D = Ablesewert an der Trommel. A = Cl_2 in mg.

D	A	D	A	D	A	D	A
2.0	0.504						
2.1	0.497	6.1	0.360	10.1	0.295	14.1	0.252
2.2	0.492	6.2	0.358	10.2	0.294	14.2	0.251
2.3	0.486	6.3	0.356	10.3	0.293	14.3	0.250
2.4	0.480	6.4	0.354	10.4	0.291	14.4	0.250
2.5	0.475	6.5	0.352	10.5	0.290	14.5	0.249
2.6	0.470	6.6	0.350	10.6	0.289	14.6	0.248
2.7	0.465	6.7	0.348	10.7	0.288	14.7	0.247
2.8	0.460	6.8	0.346	10.8	0.287	14.8	0.246
2.9	0.456	6.9	0.344	10.9	0.285	14.9	0.245
3.0	0.452	7.0	0.342	11.0	0.284	15.0	0.244
3.1	0.447	7.1	0.341	11.1	0.283	15.1	0.243
3.2	0.443	7.2	0.339	11.2	0.282	15.2	0.243
3.3	0.439	7.3	0.337	11.3	0.281	15.3	0.242
3.4	0.435	7.4	0.335	11.4	0.280	15.4	0.241
3.5	0.432	7.5	0.334	11.5	0.278	15.5	0.240
3.6	0.428	7.6	0.332	11.6	0.277	15.6	0.239
3.7	0.425	7.7	0.330	11.7	0.276	15.7	0.238
3.8	0.421	7.8	0.328	11.8	0.275	15.8	0.238
3.9	0.418	7.9	0.327	11.9	0.274	15.9	0.237
4.0	0.414	8.0	0.325	12.0	0.273	16.0	0.236
4.1	0.411	8.1	0.323	12.1	0.272	16.1	0.235
4.2	0.408	8.2	0.322	12.2	0.271	16.2	0.234
4.3	0.405	8.3	0.320	12.3	0.270	16.3	0.234
4.4	0.402	8.4	0.319	12.4	0.269	16.4	0.233
4.5	0.399	8.5	0.318	12.5	0.268	16.5	0.232
4.6	0.396	8.6	0.316	12.6	0.267	16.6	0.231
4.7	0.394	8.7	0.314	12.7	0.266	16.7	0.230
4.8	0.391	8.8	0.313	12.8	0.265	16.8	0.230
4.9	0.388	8.9	0.312	12.9	0.264	16.9	0.229
5.0	0.386	9.0	0.310	13.0	0.263	17.0	0.228
5.1	0.383	9.1	0.309	13.1	0.362	17.1	0.227
5.2	0.381	9.2	0.307	13.2	0.261	17.2	0.227
5.3	0.378	9.3	0.306	13.3	0.260	17.3	0.226
5.4	0.376	9.4	0.304	13.4	0.259	17.4	0.225
5.5	0.374	9.5	0.303	13.5	0.258	17.5	0.224
5.6	0.371	9.6	0.302	13.6	0.257	17.6	0.224
5.7	0.369	9.7	0.300	13.7	0.256	17.7	0.223
5.8	0.367	9.8	0.299	13.8	0.255	17.8	0.222
5.9	0.364	9.9	0.298	13.9	0.254	17.9	0.221
6.0	0.362	10.0	0.296	14.0	0.253	18.0	0.221

Fortsetzung zur Tabelle VII.

D	A	D	A	D	A	D	A
18.1	0.220	26.2	0.172	36.2	0.131	55.5	0.076
18.2	0.219	26.4	0.171	36.4	0.130	56.0	0.075
18.3	0.219	26.6	0.170	36.6	0.129	56.5	0.073
18.4	0.218	26 8	0.169	36.8	0.129	57.0	0.072
18.5	0.217	27.0	0.169	37.0	0.128	57.5	0.071
18.6	0.217	27.2	0.168	37.2	0.127	58.0	0.070
18.7	0.216	27.4	0.167	37.4	0.127	58.5	0.069
18.8	0.215	27.6	0.166	37.6	0.126	59.0	0.068
18.9	0.215	27.8	0.165	37.8	0.125	59.5	0.067
19.0	0.214	28.0	0.164	38.0	0.125	60.0	0.066
19.1	0.213	28.2	0.163	38.2	0.124	61.0	0.064
19.2	0.212	28.4	0.162	38.4	0.123	62.0	0.062
19.3	0.212	28.6	0.161	38.6	0.123	63.0	0.059
19.4	0.211	28.8	0.160	38.8	0.122	64.0	0.057
19.5	0.210	29.0	0.159	39.0	0.121	65.0	0.055
19.6	0.210	29.2	0.158	39.3	0.121	66.0	0.054
19.7	0.209	29.4	0.158	39.4	0.120	67.0	0.052
19.8	0.209	29.6	0.157	39.6	0.119	68.0	0.050
19.9	0.208	29.8	0.156	39.8	0.119	69.0	0.048
20.0	0.207	30.0	0.155	40.0	0.118	70 0	0.046
20.2	0.206	30.2	0.154	40.5	0,116	71.0	0.044
20.4	0.205	30.4	0 153	41.0	0.115	72.0	0.042
20.6	0.203	30.6	0.152	41.5	0.113	73.0	0.041
20.8	0.202	30.8	0.152	42.0	0,112	74.0	0.039
21.0	0.201	31.0	0.151	42.5	0,110	75.0	0.037
21.2	0.200	31.2	0.150	43.0	0,109	76.0	0.035
21.4	0.199	31.4	0 149	43.5	0.107	77.0	0.034
21.6	0.199	31.6	0.148	44.0	0,106	78.0	0.032
21.8	0.198	31.8	0.148	44.5	0.104	79.0	0.030
22.0	0.196	32.0	0.147	45.0	0,103	80.0	0.029
22.2	0.194	32.2	0.146	45.5	0,101	81.0	0.027
22.4	0.193	32.4	0.145	46.0	0,100	82.0	0.026
22.6	0.192	32.6	0.144	46.5	0.099	83.0	0.024
22.8	0.190	32.8	0.144	47.0	0,097	84.0	0.022
23.0	0.189	33.0	0.143	47.5	0,096	85.0	0.021
23.2	0.188	33.2	0.142	48.0	0,094	86.0	0.019
23.4	0.187	33.4	0.141	48.5	0,093	87.0	0.018
23.6	0.186	33.6	0.140	49.0	0,092	88.0	0.016
23.8	0.185	33.8	0.140	49.5	0,091	89.0	0.015
24.0	0.184	34,0	0.139	50.0	0,089	90 0	0,013
24.2	0.183	34.2	0.138	50.5	0.088	91.0	0.012
24.4	0.182	34.4	0.137	51.0	0,087	92.0	0.011
24.6	0.181	34.6	0.137	51.5	0.085	93.0	0,009
24.8	0.180	34.8	0.136	52.0	0,084	94.0	0.008
25.0	0.178	35.0	0.135	52.5	0,083	95.0	0,007
25.2	0.177	35.2	0.134	53.0	0,082	96.0	0.005
25.4	0.176	35.4	0.133	53.5	0 081	97.0	0.004
25.6	0.175	35.6	0.133	54.0	0·079	98.0	0.002
25.8	0.174	35.8	0.132	54.5	0.078	99.0	0.001
26.0	0.173	36.0	0.132	55.0	0.077	100.0	0.000

Stufenphotometrische Bestimmung des Mangans im Trink- und Nutzwasser.

Von

R. Baril.

Aus dem Physiologischen Institut der deutschen Universität in Prag.

(Eingelangt am 11. Juli 1935.)

Mangan kommt in natürlichem Wasser neben Eisen sehr häufig vor, während es bei Abwesenheit von Eisen nur selten vorhanden ist. Ebenso wie Eisen ist Mangan zwar gesundheitlich unschädlich, stellt aber doch einen unerwünschten Bestandteil des Trinkwassers dar, da es den Speisen und Getränken einen unangenehmen Geschmack verleiht; Nutzwasser, das Mangan enthält, bewirkt ein Vergilben der Wäsche, indem es ebenso wie Eisen unter der Einwirkung alkalischer Zusätze (Soda und Seife) gelbbraune Flecke in derselben verursacht. Auch für Industriezwecke ist Mangan im Wasser unerwünscht, und zwar besonders in der Nahrungsmittel-, Textil- und Papierindustrie.

Als weiterer Nachteil eines manganhaltigen Wassers ist die durch das Mangan beförderte Volumvermehrung von Bakterien zu betrachten, sowie die Speicherung derselben durch viele Algenarten, die dem sie umspülenden Wasser das Manganoion entziehen, es in Braunstein umwandeln und in diesem Zustande ablagern. Diese Algen lassen sich nur durch Entfernen des Mangans zerstören, da sie in manganfreiem Wasser nicht lebensfähig sind und nur abgestorbene Algen vom Wasserstrom mitgerissen werden.

Aus diesen Gründen werden Wässer, die mehr als 0,05 mg/L Mangan enthalten, entmangant.

Die quantitative Bestimmung des Mangans im Wasser bietet insofern Schwierigkeiten, als sie bei den geringen Konzentrationen (bis 0,3 mg/L) einer äußerst empfindlichen Methode bedarf, was mit der Forderung einer „Schnellmethode", die nicht allzu kompliziert und zeitraubend sein soll, schwer zu vereinen ist.

Eine solche Methodik glaubten wir in der von R. SCHMIDT[1] angegebenen Vorschrift zu finden. Als ein auf Mangan sehr empfindliches Reagens wird hier Dimethylparaphenylendiamin verwendet, welches mit Mangan unter gewissen Bedingungen eine rotviolett gefärbte Verbindung bildet. Diese Reaktion ist zwar für Mangan nicht spezifisch, da das Dimethylparaphenylendiamin in ähnlicher Weise mit mehreren Oxydationsmitteln reagiert, aber für Manganbestimmungen im Wasser dennoch brauchbar, da andere im Wasser vorkommende und störend wirkende Bestandteile leicht ausgeschaltet werden können. Zu diesen störenden Substanzen gehört in erster Linie das Eisen. Mangan und Eisen reagieren mit dem Reagens nur, wenn sie in einer oxydationsfähigen Form vorliegen, d. h. also das Eisen in dreiwertiger und das Mangan in vierwertiger Form. Das in der zu analysierenden Probe befindliche Mangan muß daher vor der Bestimmung oxydiert werden, wenn es in zweiwertiger Form vorliegt. Des weiteren gestaltet sich die Bestimmung sehr einfach. Die Färbung wird durch Zugabe des Reagens bei neutraler oder schwach saurer Reaktion erzeugt. Sie erreicht sofort ihr Maximum und kann unverzüglich zur photometrischen Messung verwendet werden.

Im Laufe der Untersuchung hat es sich als notwendig herausgestellt, die Original-Vorschrift SCHMIDT's etwas abzuändern, da zu den Messungen das Stufenphotometer verwendet werden soll und gewisse, unseres Erachtens in der Methode bedingte Komplikationen zu vermeiden waren.

SCHMIDT beseitigt den störenden Einfluß des Eisens durch Zugabe von Zitronensäure, welche zwar das Eisen, nicht aber das Mangan in Form einer Komplexverbindung der Reaktion mit Dimethylparaphenylendiamin entzieht. Wir haben in unseren Versuchen feststellen können, daß die Zitronensäure tatsächlich das Eisen bindet, daß es aber notwendig ist, noch bevor das Farbreagens zugegeben wird, das Eisen in die Komplexverbindung überzuführen. Anderenfalls geschieht es oft, daß auch ein Teil, eventuell die Gesamtmenge des Eisens mitgefärbt wird. Wir hielten es auch nicht für ratsam, zu der zu untersuchenden Lösung die Zitronensäure vor dem Farbreagens zuzugeben, da möglicherweise das

[1] Chem.-Ztg. **51**, 1015 (1927).

bereits in vierwertiger Form vorliegende Mangan in saurem Milieu wieder in die zweiwertige Form verwandelt werden könnte. Wir verwendeten deshalb zwecks Bindung des Eisens eine Lösung von neutralem Natriumzitrat, die der alkalisch gemachten Probe vor Reagenszusatz zugegeben wurde.

Unter diesen Bedingungen entsteht in Anwesenheit von Eisen nur eine ganz schwache Färbung, die von der Eisenkonzentration in den in Betracht kommenden Grenzen unabhängig ist (siehe Eichkurve 2).

Nach R. Schmidt stören auch Nitrite, Magnesiumsalze in größerer Menge als 50 mg/L (entsprechend 7 deutschen Härtegraden) sowie Kohlensäure. Es ist zu erwarten, daß auch freies Chlor, welches nach der Wassersterilisierung mittels Chlor im Wasser verbleiben kann, sowie Jod und Brom, die allerdings seltener in Betracht kommen, stören können.

Nitrite werden nach Schmidt durch Zusatz von zwei Tropfen einer 5%igen Natriumazidlösung zerstört gemäß:

$$2N_3H + N_2O_3 = 2N_2O + H_2O + 2N_2\ ^2.$$

Die Kohlensäure wird mittels Durchleiten von Luft durch die zu untersuchende angesäuerte Lösung auf die in der Vorschrift angegebene Weise vertrieben. Freie Halogene können ebenfalls durch Luftdurchleiten oder durch Erhitzen des angesäuerten Wassers vertrieben werden.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß die mit Dimethylparaphenilendiamin gefärbte Lösung unter Umständen eine für die sichere Durchführung der Messung ungenügende Konstanz der Farbintensität zeigt. Sie ist von der Konzentration des Mangans und der Reinheit des verwendeten Farbreagens (Dimethylparaphenylendiamin) abhängig.

Bei gefärbten Lösungen aber, zu deren Anfärbung ein frisch hergestelltes farbloses Reagens verwendet wurde, die einem Gehalt von 0,15 mg Mangan pro Liter Leitungswasser entsprachen und die dem Lichte der Stupholampe ausgesetzt waren, haben wir eine Farbintensitätskonstanz von etwa 30 Minuten nach der Darstellung feststellen können.

---

[2] G. Alsterberg, Biochem. Ztschr. **159**, 36 (1925).

Das für die Messung am besten geeignete Filter S 53 wurde aus der in Abb. 1 angeführten Kurve ermittelt.

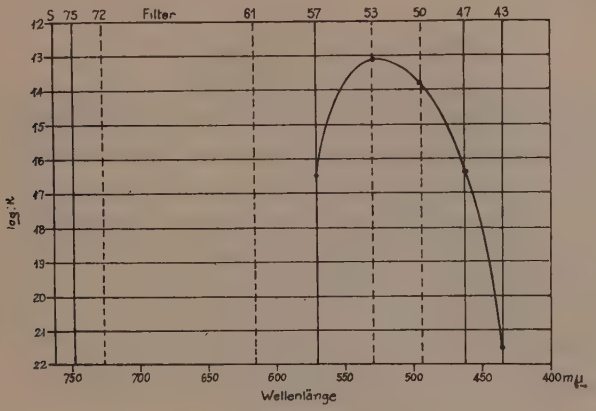


Abb. 1.
Typische Farbkurve einer gefärbten Mangan-Lösung.

Die Abb. 2 veranschaulicht den Verlauf der Extinktionswerte in Abhängigkeit von der Mangankonzentration in Anwesenheit

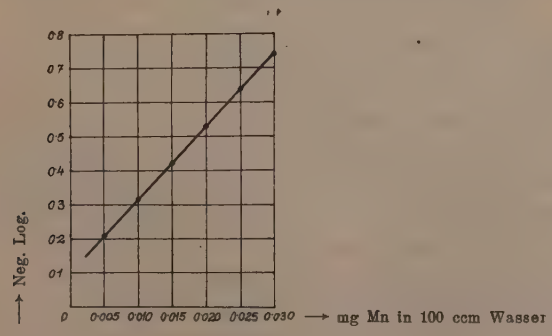


Abb. 2.
Eichkurve für vorschriftsmäßig gefärbte Manganlösungen, gemessen bei Schichtdicke 150 mm, unter Vorschaltung des Filters S 53.

von Eisen, in dem von uns untersuchten Gebiete. Dieselbe kann zur Entnahme des gesuchten Manganwertes nach der ermittelten Extinktion dienen.

Ausführung der Bestimmung.

Zur Erzeugung der Färbung kann sowohl das salzsaure wie auch das schwefelsaure Salz des Dimethylparaphenylendiamins verwendet werden; wir benutzen das Sulfat. Das Reagens ist im Handel nicht immer in ganz reinem Zustande erhältlich. Es ist daher zu empfehlen, vor der eigentlichen Bestimmung sich durch einen Versuch mit einer gestellten Manganlösung von der Brauchbarkeit des Reagens zu überzeugen. Man bekommt im Falle, daß das Reagens nicht einwandfrei ist, eine Verschiebung der Extinktion bei bald eintretender Veränderlichkeit der Farblösung.

Die Bestimmung wird folgendermaßen durchgeführt:

Erforderliche Reagenzien:

1. 3 n-Salzsäure.
2. 3 n-Natronlauge.
3. 0,1%ige Natriumzitratlösung (neutral).
4. 10%ige Zitronensäurelösung.
5. 2%iges Dimethylparaphenylendiaminsulfat.

Ad 1 und 2: Die Salzsäure und Natronlauge müssen nicht genau 3 n, unbedingt aber einander äquivalent sein.

Ad 5: Es darf nur ein vollkommen reines, nicht oxydiertes Präparat verwendet werden. Ein solches Präparat liefert farblose Lösungen, welche aber mit der Zeit infolge Oxydation immer tiefer rot anfärben. Es darf zur Mangan-Bestimmung nur eine farblose oder ganz schwach rosa gefärbte Reagenslösung verwendet werden.

Falls Nitrite bezw. Chlor vorhanden sind, müssen diese, wie bereits erwähnt, noch vor dem eigentlichen, weiter beschriebenen Arbeitsgange zerstört bezw. entfernt werden. Nitrite werden, wie auf Seite 252 angegeben, zerstört. Um das Chlor zu entfernen, empfiehlt es sich, die Probe vor der Färbung bis zum Sieden zu er-

hitzen. Dadurch, wie durch das nachherige in der Vorschrift vorgesehene Luftdurchleiten, wird das freie Chlor aus dem Wasser vertrieben.

Arbeitsgang für nitrit- und halogenfreies Wasser.

100 ccm des zu untersuchenden und nötigenfalls neutralisierten Wassers werden in einen etwa 150 ccm fassenden Kolben gebracht, mit 2 ccm 3 n-Salzsäure versetzt und — um die eventuell vorhandene und beim Ansäuern frei gewordene Kohlensäure zu vertreiben — 5 Minuten lang kohlensäurefreie Luft durchgeleitet[3]. Dann werden 3 ccm der 3 n-Natronlauge zugegeben, durchgemischt, nochmals 5 Minuten lang Luft durchgeleitet (diesmal, um das zweiwertige Mangan zu vierwertigem zu oxydieren), 2 ccm der Natriumzitratlösung zugesetzt und nochmals gut durchgemischt. Schließlich werden 3 Tropfen des Farbreagens und nach kurzem Durchmischen unverzüglich 3 ccm der Zitronensäurelösung zugegeben. Es wird nochmals durchgemischt und in Absorptionsröhren von 150 mm Schichtlänge unter Vorschaltung des Filters S 53 gegen optisch reines Wasser photometriert.

Das Gesamtvolumen der gefärbten Lösung beträgt also 110 ccm. Die Verwendung eines nur 110 ccm fassenden Meßkolbens empfehlen wir trotzdem nicht, da beim Einleiten der Luft das Wasser aus dem Kolben steigen würde.

Zur Kontrolle des Farbreagens wird auf dieselbe Weise und parallel mit der zu untersuchenden auch eine Standardprobe angefärbt. Bei eventueller Verschiebung des von uns angegebenen Wertes ist die Kurve (Abb. 2) mit dem zur Verfügung stehenden Reagens zu eichen, wenn man auf eine äußerst genaue Bestimmung Wert legt. Da das Mangan aber, wie erwähnt, gesundheitlich unschädlich und in Mengen unter 0,1 mg/L immer zulässig ist, wird seine Konzentration im Nutzwasser gewöhnlich nur annähernd bestimmt. In diesem Falle wird man geringe Verschiebungen der Eichkurve wohl unbeachtet lassen können.

[3] Die von einer Wasserstrahlpumpe getriebene Luft wird durch eine Waschflasche mit starker NaOH-Lösung geleitet und tritt in den Untersuchungskolben durch ein enges Glasrohr ein.

Über die schnelle Wasserbestimmung in kleinen Substanzmengen.

Von

J. Erdös.

Aus dem chemischen Laboratorium der III. Internen Universitätsklinik in Budapest.

(Eingelangt am 12. Juli 1935.)

Die Bestimmung des Wassers (Trockensubstanz) erfolgt in der medizinischen Chemie, wie ziemlich allgemein üblich, zumeist durch Trocknen bis zur Gewichtskonstanz. Der Hauptnachteil dieser Methode ist der beträchtliche Zeitaufwand bis zum vollständigen Entweichen der letzten Wasserspuren. In der technischen Analyse sind schon seit langem die sog. Austreibungsmethoden im Gebrauche, welche darauf beruhen, daß die zu prüfende Substanz mit einer über 100° siedenden, mit Wasser nicht mischbaren und indifferenten Flüssigkeit erhitzt wird, wodurch das Wasser restlos entweicht. Diesem einfachen Prinzip begegnen wir bei vielen Autoren, wie C. Aschmann-J. P. Arend[1], Ant. Besson[2], U. Fabris[3], St. Haydin[4], C. Mai-E. Rheinberger[5], F. Michel[6], P. Schläpfer[7, 8] etc., die auch eingehende Kritik üben, so daß ich hier nur auf diese Arbeiten hinweisen muß.

Die einfache und rasche Durchführung der Wasserbestimmung nach der Austreibungsmethode haben wir an kleinen Substanzmengen überprüft, und in der weiter unten beschriebenen Ausfüh-

[1] Chem.-Ztg. **30**, 953 (1906).
[2] Ebenda **41**, 346 (1917).
[3] Ztschr. Unters. Nahr.- u. Genußmittel **22**, 354 (1911).
[4] Ebenda **25**, 158 (1913).
[5] Ebenda **24**, 125 (1912).
[6] Chem.-Ztg. **37**, 353 (1913).
[7] Ztschr. angew. Chem. **27**, 52 (1914).
[8] Ztschr. analyt. Chem. **86**, 241 (1931).

rung u. a. bei der Bestimmung des Trockengewichtes des Kotes zu den Untersuchungen von G. HeténYI angewendet.

Der kleine — etwa 40 ccm fassende Rundkolben „K“ (Abb. 1)

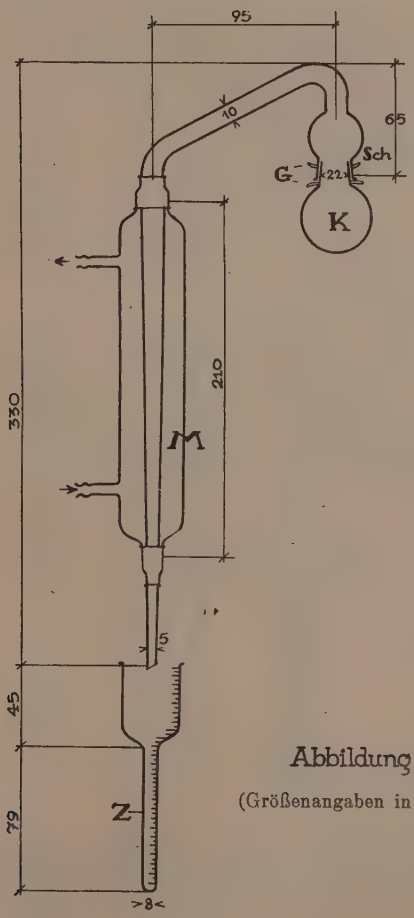


Abbildung 1.

(Größenangaben in mm.)

ist durch Schliff „Sch“ mit dem Destillierapparat verbunden, dessen Ableitungsrohr etwas konisch ausgebildet ist. Das Zentrifugierrohr „Z“ besitzt eine feine Einteilung von 0,02 ccm bis 2,5 ccm.

Durch den Mantel „M" kühlen wir mit Wasser. — Etwa 1—2 g der Substanz wird (auf 0,01 g genau) in „K" abgewogen, nachher etwa 20 ccm reines, getrocknetes Xylol eingefüllt und ein Körnchen Bimsstein hinzugegeben. Der Kolben wird mit dem Schliff verbunden und mit den Glasdornen („G") durch Gummibänder befestigt. Die Kühlung wird eingeschaltet und der Rundkolben durch ein entsprechend kleines Ölbad erhitzt. Wir halten das Xylol in lebhaftem Sieden, die überdestillierende Flüssigkeit wird im Zentrifugierrohr aufgefangen. Während ungefähr 15 Minuten destillieren 15 ccm über und damit ist praktisch alles Wasser verdrängt. Die Meßröhre wird einige Minuten lang zentrifugiert oder einige Stunden stehen gelassen. Wasser und Xylol trennen sich in zwei klaren Schichten, wonach das Volumen des Wassers abgelesen werden kann.

Ohne auf Einzelheiten einzugehen, verweisen wir u. a. auf die Arbeit von P. Schläpfer [7], in welcher die erforderlichen Korrekturwerte zu finden sind. Bei unseren Apparaten gebrauchen wir eine Korrektur für Meßrohr und Meniskus von insgesamt 0,02 ccm; diese Zahl addieren wir zu den abgelesenen Kubikzentimetern. Der ebenfalls hinzuzufügende Wasserverlust ist aus der Tabelle 1

Tabelle 1.

Wasser ccm	Verlust ccm
0,10	0,04
0,25	0,06
0,40	0,08
0,75	0,10
1,25	0,12
2,25	0,14
4,50	0,16

ersichtlich. Die Werte sind experimentell ermittelt worden, und zwar wurde die eingewogene Wassermenge 0,10, 0,20, resp. ¼ kubikzentimeterweise erhöht. Wir konnten wegen der Kalibrierung selbtredend unmittelbar nur solche Wassermengen bestimmen, die bei 0,02 Kubikzentimeter liegen. Die Abbildung 2 beweist die Genauigkeit dieser Werte. Aus der Kurve können wir gegebenenfalls in befriedigender Weise interpolieren.

Bei unserem Material schwankte der Wassergehalt in weiten Grenzen, zwischen 95 und 70%. Mit der Einwaage von ca. 2 g erhalten wir bequem und relativ genau meßbare Wassermengen, wie dies aus der 2. Tabelle ersichtlich ist, wo wir die Werte unserer Schnellmethode mit den durch Trocknung erhaltenen vergleichen.

Tabelle 2.

Einwaage g	Wasser ccm	Korrekturen ccm	Trockengewicht % destilliert	Trockengewicht % getrocknet	Diff. %
2,05	1,38	0,135	26,1	25,0	4,3
1,59	1,28	0,135	11,1	10,8	2,7
2,09	1,84	0,155	4,6	4,2	9,5
2,58	2,10	0,160	12,6	11,9	5,9
1,70	1,40	0,145	9,2	8,9	3,2
2,93	1,90	0,155	29,9	28,5	5,0
2,18	1,80	0,152	10,6	9,9	7,0
2,47	1,92	0,157	15,9	15,0	6,0
1,89	1,46	0,145	15,1	14,3	5,6
1,60	1,18	0,135	17,5	16,9	3,6
1,65	1,36	0,135	6,0	5,7	5,3
0,97	0,76	0,120	8,1	7,6	6,6
1,32	1,08	0,130	8,4	8,0	5,0
2,04	1,44	0,145	21,8	21,0	3,8
2,33	1,54	0,145	19,2	19,1	0,5
2,00	1,56	0,145	15,0	14,3	5,0
2,35	1,98	0,157	9,2	8,7	5,7
1,43	1,10	0,130	14,0	13,5	3,7
1,83	1,56	0,145	6,9	9,3	9,5
1,99	1,44	0,145	19,9	19,5	2,0

Beispiel zur Rechnung:

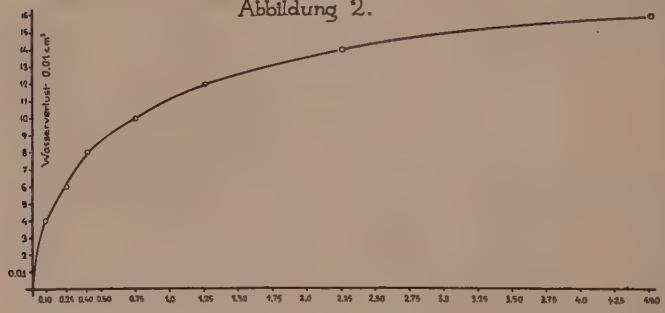
Einwaage: 2,02 g.

Abgelesen	1,32 ccm
Meniskus-+Rohrkorrektur . .	0,02 „
Verlustkorrektur	0,12 „
Wassergehalt	1,46 „

d. i. 72,3%.

Aus den Zahlen dieser Tabelle können wir feststellen, daß wir bei der Schnellmethode immer etwas niedrigere Wasserwerte bekommen, die Methode ist aber dennoch bis auf etwa —5% zu-

Abbildung 2.



verlässig. — Der Apparat hat sich auch im pharmazeutisch-chemischen Laboratorium bewährt — selbstredend aber nur bei nicht flüchtigen und zersetzlichen Substanzen.

The Analysis of small Volumes of Gas by Means of the usual Microanalytical Apparatus.

By

William F. Bruce.

From the Department of Animal and Plant Pathology of The Rockefeller Institute for Medical Research, Princeton, N. J.

(Eingelangt am 13. Juli 1935.)

In connection with work on the metabolism of bacteria [1], small amounts of gas collected from culture media were available for analysis. By slight modification of the usual apparatus and procedure, these samples were readily analyzed by using the ordinary microanalytical apparatus employed in the determination of carbon and hydrogen. The simplicity and wide applicability of the method make it attractive for the analysis of carbon- or hydrogen-containing gases other than those which are readily absorbed by the usual reagents of gas analysis; for such determinations usually require apparatus which may be complicated, expensive, or unsuited to the analysis of small volumes of gas. This is true, for example, of methane and other gases of the hydrocarbon series such as occur in natural gas.

To adapt the Pregl combustion train for use either for ordinary gravimetric determinations or for gas analysis, the U-tube attached to the bubble counter is completely filled with $CaCl_2$ and the bubble counter is attached to the pressure regulator (or to the preheater if this is used) through a chamber containing soda lime and a side inlet (Fig. 1). For the ordinary microanalytical work, the inlet is kept securely closed by a fire-polished glass plug in a one-holed rubber stopper. When a gas analysis is to be performed, the gas burette holding the measured sample plus an excess of

[1] W. F. Bruce, Journ. Biol. Chem. **107**, 119 (1934).

oxygen is attached to the inlet by tight glass to glass connections of capillary tubing. The apparatus is tested for leaks by using the MARIOTTE flask. The apparatus is swept out with air until a blank run shows that no appreciable contamination is being introduced.

Before the mixture of sample and oxygen is fed into the combustion tube, the preheater is allowed to cool to room temperature and the air from the pressure regulator is cut off. To this point the actual procedure is identical with that of the micro carbon and hydrogen determination. The introduction of the gas

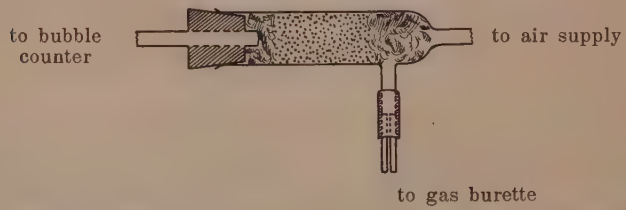


Fig. 1. Sodalime absorption tube with side arm to admit gas. $^1/_2$ natural size.

sample at the same pressure at which the air was admitted is important in order to assure that no change in pressure at the connection between the absorption train and combustion tube occurs [2]. This may readily be accomplished, when the rate in cc. per minute which is standard for the apparatus has been determined, by equalizing the pressure in the gas burette with that of the atmosphere, clamping off the leveling bulb, emptying out the water in the bulb, and supporting the bulb so that its lower tip is about 9 cm. above the tip of the gas burette. A dropping funnel holding somewhat more water than the volume of gas to be introduced is then placed above the bulb. The stopcock of the burette and the clamp on the bulb are now opened, and water is dropped into the bulb so that the gas is expelled into the soda-lime tube at a rate predetermined by the known constant for the particular combustion apparatus being used. When all the gas is driven out, the burette cock is closed and the procedure from this point is

[2] F. PREGL, Die quantitative organische Mikroanalyse, 3. Aufl., Berlin 1930, p. 59.

identical with that employed after the sample is burned in the usual carbon-hydrogen determination.

To test the method a sample of commercial tank ethylene was used. The gas was first analyzed by absorption in H_2SO_4, containing 8% SO_3, by the usual method for determining unsaturated substances in gas analysis. Of 94,2 cc. taken, 91,8 cc. were absorbed, indicating a purity of 97,5%. A sample of 2,55 cc. at 32° and 758 mm. over water was diluted to about 20 cc. with oxygen, and burned in the manner above described. The products of combustion consisted of 8,402 mg. CO_2 and 3,348 mg. H_2O, corresponding to 2,295 mg. C and 0,375 mg. H. The combined weight of carbon and hydrogen is then 2,670 mg.; if the gas is assumed to be a hydrocarbon, the percentages of carbon and hydrogen are 85,9% and 14,1% respectively. The values calculated for ethylene are 85,7% C and 14,3% H. The weight of ethylene calculated from the volume of gas taken (2,17 cc. at 0° 760 mm. dry), assuming a purity of 97,5%, is 2,645 mg. Upon this basis the sample burned contained 86,6% C and 14,15% H. The presence of higher unsaturated hydrocarbons of about the same carbon-hydrogen ratio as ethylene is not excluded by the fuming H_2SO_4 absorption result so that the error in analysis appears to be less than 0,9%. The chief error in the method is that involved in measuring the small volume of sample.

Gas evolved by the rough form of *B. aertrycke* grown in synthetic citrate medium was analyzed in a similar way. The collection of the gas requires a particular procedure which will be described in another place. The most abundant substance in the gas was CO_2, determined in the usual way. Of 115 cc. of gas, 94,4 cc. was absorbed by KOH, leaving a residue of 20,6 cc. Upon combustion this gas yielded 4,585 mg. H_2O and 0,134 mg. CO_2. This is equivalent to 0,542 mg. H_2, which would have a volume of 6,3 cc. at standard temperature and pressure or 6,6 cc. at 26° and 758 mm. over water, the conditions of the measurement. The gas evolved by the bacteria therefore contained, after removal of CO_2, 32,0% H_2. Two other similar experiments agreed closely with this result, except that the amount of carbon was still less. The amount of hydrogen and carbon varied in several different determinations, shown in Table I.

Table I.

Composition of Gas collected from Cultures of the rough and smooth Strains of *B aertrycke* in Synthetic Citrate Medium.

	Initial volume*	% CO_2	Residue (KOH)*	mg. CO_2	mg. H_2O	%C (in residue)	%H_2 (in residue)
Rough form 1	49.5 cc.	54	12.8 cc.	0.027	3.862	>0.01	33.6
2	111.0 „	77.5	25.3 „	0.006	4.830	>0.001	26.6
3	115.0 „	82.0	20.6 „	0.134	4.585	>0.01	32.0
Average	—	**71.1**	—	—	—	**>0.01**	**30.7**
Smooth form 1	91.8	90	9.2	0.002	3.015	0	45.7
2	131.6	91.2	12.6	0.000	4.752	0	53.3
3	195.8	88.6	22 3	0.153	9.967	>0 002	62 5
Average	—	**89.9**	—	—	—	**0**	**52.3**

The table shows that the rough form of *B. aertrycke* produced less CO_2 and H_2 and slightly more volatile carbon-containing substance not absorbed by soda lime. A test with Pd Cl_2 showed that the carbon in the residual gas after CO_2 absorption was not present as CO. We may assume the presence of a trace of CH_4. The variations in CO_2 content in both the rough and smooth cultures can be shown to be due, in part at least, to partial reabsorption of CO_2 as the organic acid substrate is decomposed and the medium becomes more alkaline. The analyses shown in table were performed on gas collected near the maximum volume, except the first in the rough series, in which some reabsorption had occurred. This is evident from the table which shows notably less CO_2 here than in the other examples. The amount of H_2 from the smooth strain is uniformly higher and the carbon uniformly lower than from the rough. The large amount of inert gas in the residue, presumably N_2, contains no appreciable amount of O_2, since no contraction was observed when the gas was shaken with FIESER'S reagent to remove O_2.

The method is particularly useful in showing the small difference in carbon content between these samples, for the minuteness of

* Observed.

these quantities would make determination by any other method difficult if not impossible. The excellent carbon blanks found with the smooth cultures show that no combustible carbon is introduced with the O_2, which is made from liquid air and contains no H_2. Since the mixture of gas and O_2 may be explosive, precautions to minimize any danger from an explosion were taken at first, but no explosions resulted. The experience of ordinary analysis shows that vapor explosions occur only when a sample is heated too rapidly. The procedure outlined here therefore appears even less hazardous, since the admission of a gaseous sample is subject to better control than the volatilization of a solid or liquid substance by heat. Moreover, if an explosion wave should start, it would have to pass the granular filling of the calcium chloride and soda lime tubes, as well as the liquid barrier interposed by the bubble counter, before it reached the main body of sample. The danger of an explosion therefore appears negligible.

Eine gravimetrische Methode zur Fett- und Cholesterinbestimmung im Blut.

Von

G. Gorbach und R. Kadner.

Aus dem Biochem. Institut der Techn. und Mont. Hochschule Graz-Leoben.

(Eingelangt am 19. Juli 1935.)

Zur Untersuchung von Fetten und Lipoiden im Blut haben sich die Bang'schen Mikromethoden [1] rasch eingebürgert, die im Laufe der Zeit zahlreiche Modifikationen [2] erfahren haben. Ihr Vorteil besteht vor allem in der für die klinische Praxis notwendigen raschen Arbeitsweise, bei einer praktisch zufriedenstellenden Genauigkeit. Grundsätzlich bestehen diese Verfahren bekanntlich in der Extraktion von mit Blut getränktem Filtrierpapier unter Verwendung eines nur den zu bestimmenden Bestandteil lösenden Extraktionsmittels. Für den speziellen Fall verwendet J. Bang Petroläther und Alkohol, wobei der Petroläther hauptsächlich nur das Neutralfett und das freie Cholesterin aufnimmt, während die Cholesterinester und die übrigen Lipoide durch die nachfolgende Extraktion mit Alkohol erhalten werden. Die Trennung ist wegen der ähnlichen Lösungseigenschaften dieser Substanzen [3] nicht vollständig, genügt aber für den praktischen Zweck. Die erhaltenen Lipoide werden nach Bang bekanntlich auf oxydimetrischem Wege mit Chromsäure bestimmt. Die Extraktion nimmt man entweder im Überschuß des Extraktionsmittels oder in einer einfachen

---

[1] J. Bang, Mikromethoden zur Blutuntersuchung, bearb. von G. Blix, 6. Aufl. (München, 1917).

[2] Vgl. F. Rappaport, Mikrochemie des Blutes, Wien, 1935.

[3] Vgl. W. Radsma und Pirngadi, Arch. Neerland. Physiol. Hom. Animaux. **14**, 345 (1929) (Ztrbl. **1**, 2660 [1930]); Abderhalden, Handb. biol. Arbeitsmeth., Abt. I, Teil 6.

Extraktionsapparatur vor. Die Methoden erfordern ziemlich viel Extraktionsmittel. Außerdem müssen Verunreinigungen organischer Natur vermieden werden, die selbst auf die Chromsäure reduzierend wirken und Fehler verursachen. Dies läßt sich aber bei der angegebenen Methode nur schwer erreichen.

Mit Hilfe einer neuen Mikroextraktionsapparatur[4], welche eine vollkommen verlustfreie und reine Extraktion ermöglicht, gelang es uns, die BANG'schen Methoden durch ein gravimetrisches Verfahren zu erweitern. Dieses hat neben der Vermeidung der oben genannten Fehlerquellen noch den Vorteil, daß der erhaltene Lipoidrückstand für weitere Untersuchungen zur Verfügung steht. Die Apparatur hat sich zur Bestimmung von Bakterien-[5] und Hefelipoiden[6] bereits bewährt.

Sie besteht aus einer weiten Eprouvette, auf die mittels Schliffen ein Kühler ätherdicht aufgesetzt werden kann. Am Kühlerende, welches mit einem eingeschobenen Metalleinsatz mit feinen Spitzen versehen ist, hängt ein kleines Glasfrittertrichterchen. Der Hals desselben reicht in ein Glaskölbchen, das zur Aufnahme des Extraktes dient. Auf die Fritterfläche des Trichterchens kommt ein DONAU'sches Platinfilterschälchen und erst in dieses wird das Extraktionsgut eingesetzt. Das Extraktionsmittel füllt man in das Kölbchen oder in den Raum zwischen Kölbchen und Eprouvette. Als Heizung verwenden wir für niedrig siedende Flüssigkeiten ein elektrisches Luftbad. Das Extraktionsmittel kondensiert sich im Kühlerrohr, fließt an den feinen Spitzen des Einsatzes in kleinsten, gut verteilten Tröpfchen auf das Extraktionsgut und wird von hier durch die kapillaren Kanäle der Frittermasse rasch in das Kölbchen abgeführt. Bezüglich der konstruktiven Einzelheiten der Apparatur verweisen wir auf die bereits zitierte Mitteilung[4].

Die Bestimmung des Neutralfettes und Cholesterins.

(Petrolätherextrakt.)

Zur Aufnahme des Blutes werden kleine Aluminiumschälchen mit flachem Boden (Durchmesser 10 mm, Höhe ca. 3 mm, Gewicht ca. 150 mg) verwendet, die man sich mit Hilfe eines passenden Stempels und Futters leicht selbst herstellen kann[7]. Solche Schäl-

[4] G. GORBACH, Mikrochemie **12**, 161 (1932).

[5] G. GORBACH und A. SABLATNÖG, Archiv f. Mikrobiol. **5**, 311 (1934).

[6] W. HALDEN, Ztschr. physiol. Chem. **225**, 264 (1934); Mikrochemie **15**, 119 (1934).

[7] Mikroextraktor samt allen Behelfen ist durch die Firma PAUL HAACK, Wien, IX, zu beziehen.

chen werden in größerer Zahl vorrätig gehalten. Sie werden mit sorgfältig entfetteten Filtrierpapierfasern gefüllt und bei 40° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Wägungen nehmen wir wie bei der BANG'schen Methode auf der Torsionswaage (HARTMANN und BRAUN) vor. Als Gehänge für die Waage dient ein größeres aus Stanniol gepreßtes und mit einem Bügel zum Einhängen in die Waage versehenes Schälchen. Die vorbereiteten Schälchen werden auf eine mit Einteilungen und Nummern versehene Unterlage gestellt, so daß sie nach ihrem Gewicht gekennzeichnet sind. Das Ganze wird in einem Vakuumexsikkator über Kalziumchlorid aufbewahrt. Die eigentliche Bestimmung kann nun kurz nach Entnahme des Blutes durchgeführt werden. Man wägt auf der Torsionswaage 100—200 mg ein, wobei man bei aufgesetztem Schälchen das Blut in einer Kapillarpipette unter Kontrolle des Gewichtes auftropfen läßt. Nun wird das Schälchen bei 40° im Vakuum 1—1½ Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet, kommt in das Platinfilterschälchen und wird mit diesem auf die Fritterfläche des Trichterchens aufgeschoben. Nun setzt man das mit Chromschwefelsäure gereinigte, getrocknete und gewogene Kölbchen in die Eprouvette des Extraktors ein, beschickt diese mit dem Extraktionsmittel und schiebt sie in die Schliffkappe des Kühlers. Zur Extraktion haben wir getrockneten und wiederholt destillierten Petroläther (Siedepunkt 45—55°) der Firma MERCK verwendet. Unsere Versuche haben gezeigt, daß auch Äthyläther, der über metallischem Natrium extrem getrocknet worden war, brauchbar ist. Die Extraktion ist nach zwei Stunden beendet. Der im Kölbchen gesammelte klare Extrakt wird nun eingedampft und wieder im Vakuum bei 40° 1—1½ Stunden bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Diese Wägung haben wir mit einer NERNST-DONAU'schen Mikrowaage, die sich wegen ihrer relativen Temperaturunempfindlichkeit und raschen Arbeitsweise hiefür besonders eignet, vorgenommen. Selbstverständlich ist jede empfindliche mikrochemische Waage ebenfalls brauchbar. Nach Beendigung der Extraktion kann sofort mit der zweiten begonnen werden. Man braucht nur das Schälchen mit der neuen Blutprobe und ein neues Kölbchen einzusetzen, da eine Reinigung der Apparatur entfällt. Durch entsprechende Arbeitseinteilung erfordert die Einzelbestimmung nicht viel mehr Zeit als die Extraktion selbst.

Bestimmung des freien Cholesterins.

Mit dem erhaltenen Extrakt kann anschließend die Cholesterinbestimmung ausgeführt werden. Jede der bekannten Mikromethoden läßt sich hiebei anwenden [8]. Wir konnten die auf Grund der Digitoninmethode von A. WINDAUS [9] ausgearbeitete gravimetrische Mikromethode [10] durch Anwendung des Mikrobechers und Porzellanfilterstäbchens von F. EMICH [11] so verfeinern, daß sie trotz des geringen Blutverbrauches praktisch hinreichend genaue Werte liefert. Die EMICH'sche Filtriereinrichtung gestattet bekanntlich in ein und demselben Gefäß zu fällen, den Niederschlag zu filtrieren, zu waschen und zu wägen, so daß alle mit dem Auswaschen und Überführen des Niederschlages auf das Filter verbundenen Verluste vermieden werden, was besonders bei den verhältnismäßig leicht löslichen und zum Teil stark an den Wänden klebenden Niederschlägen organischer Natur wertvoll ist. Mikrobecher und Filterstäbchen werden nach sorgfältiger Reinigung mit Chromschwefelsäure, Alkohol und Äther im Vakuum bei 40° getrocknet und auf der mikrochemischen Waage wie üblich gewogen. Das Filterstäbchen wird im Exsikkator aufbewahrt. Nun spült man den erhaltenen Petrolätherextrakt mit wenig Petroläther aus dem Kölbchen in den Mikrobecher, dampft den Überschuß an Lösungsmittel bis auf ca. 0,5 ccm ab (am besten durch Eintauchen in heißes Wasser) und fügt 0,15 ccm einer halbprozentigen Digitoninlösung (80% Alkohol) hinzu. Dann taucht man den Mikrobecher kurz in siedendes Wasser und läßt ihn hierauf bei Zimmertemperatur 4—6 Stunden mit einem Glasscheibchen bedeckt stehen. Der Becher muß gut abgeschlossen sein, da sich durch die Verdunstung des Alkohols Digitonin abscheiden würde. Ein Zusatz von einigen Tropfen Alkohol nach der Fällung ist aus diesem Grunde zu empfehlen. Die Flüssigkeit wird dann durch das Filterstäbchen ab-

---

[8] F. RAPPAPORT, l. c.

[9] Ztschr. physiol. Chem. **65**, 110 (1910).

[10] A. v. SZENT-GYÖRGYI, Biochem. Ztschr. **136**, 107 (1923); O. MÜHLBÖCK und L. KAUFMANN, Klin. Wochenschr. **11**, 284 (1932), und Biochem. Ztschr. **246**, 229 (1932); L. MANCKE, Biochem. Ztschr. **231**, 103 (1931); L. JENDRASIK und A. BOKRETAS, Biochem. Ztschr. **274**, 367 (1934).

[11] Mikrochem. Praktikum, 2. Aufl., München 1926, S. 86; vgl. W. HALDEN u. Mitarbeiter, Mikrochemie **15**, Fußnote S. 124 (1934).

gesaugt, der Niederschlag mehrmals durch tropfenweises Zusetzen (Spritzflasche) von wenig Azeton (zur Entfernung des darin leicht löslichen Digitonins) und Petroläther und wiederholtes Absaugen gewaschen und samt dem Filterstäbchen bei 40° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet. Die Methode vereinfacht sich, wenn man schon bei der Extraktion das Kölbchen durch den Mikrobecher ersetzt. Bei den Testversuchen mit reinstem Cholesterin, das wir in Azeton auflösten und sonst wie oben angegeben behandelten, konnten wir, wie die Werte der Tabelle I zeigen, eine recht zufriedenstellende Übereinstimmung erzielen. Der maximale Fehler beträgt nicht mehr als ± 1%. Die Werte für das Cholesterin sind durch Multiplikation des erhaltenen Cholesterindigitoninwertes mit dem vereinfachten schon von WINDAUS angegebenen Faktor 0,25 erhalten worden. Die Differenz von Extrakt und Cholesterin ergibt das Neutralfett. Als Beleg für die Brauchbarkeit der beiden Methoden sind in Tabelle II eine Reihe von Bestimmungen nach unserer und in Tabelle III nach der BANG'schen Methode angeführt. Die Übereinstimmung der Mittelwerte ist befriedigend, doch zeigen die nach der letzteren Methode ermittelten Werte bedeutend größere Schwankungen. Die Methode ist noch weitgehend ausbaufähig. Durch eine nachfolgende Extraktion des Blutes mit Alkohol und Verseifung des Extraktes nach einer ebenfalls von uns ausgearbeiteten Methode[12] kann das gebundene Cholesterin bestimmt werden. Diesbezügliche Versuche sollen später mitgeteilt werden.

Tabelle I.

Probe	Einwaage	Cholesterin-Digitonin	Cholesterin
I	1,672 mg	6,677 mg	1,669 mg
II	0,702 mg	2,784 mg	0,696 mg
III	0,563 mg	2,265 mg	0,566 mg

[12] G. GORBACH und B. SABLATNÖG, Mikrochemie **14**, 256 (1933/34).

Tabelle II.

Blutprobe	Freies Cholesterin + Neutralfett (Petrolaetherextr.)				Freies Cholesterin		Neutralfett berechn. in %
	Einwaage in mg	P.-Ae.-Extrakt in mg	P.-Ae.-Extrakt in %	Mittelw. %	in %	Mittelw. %	
I	140,0	0,204	0,145	0,145	0,128	0,128	0,017
	103,3	0,152	0,147		0,135		
	115,0	0,159	0,139		0.125		
	101,4	0,151	0,148		0,125		
	125,3	0,184	0,147		0,129		
II	101,9	0,124	0,122	0,125	0,120	0,120	0,005
	122,5	0,156	0,127		0,121		
	121,4	0,159	0,131		0,121		
	143,3	0,174	0,121		0,117		

Tabelle III.

Analysenwerte derselben Blutproben nach BANG.

Blutprobe	Freies Cholesterin + Neutralfett in %	Mittelwert in %	Neutralfett in %	Mittelwert in %	Cholesterin berechnet in %
I	0,162	0,148	0,020	0,020	0,128
	0,140		0,018		
	0,142		0,021		
II	0,127	0,129	0,009	0,012	0,117
	0,140		0,015		
	0,111		0,012		

Nachweis organischer Verbindungen mit Hilfe von Tüpfelreaktionen X.

Von

F. Feigl und O. Frehden.

Aus dem II. Chemischen Universitätsinstitut in Wien.

(Eingelangt am 23. Juli 1935.)

Nachweis von Oxalsäure durch Bildung von Anilinblau.

Der vielfach verwendete Nachweis von Oxalsäure durch Fällung von Calciumoxalat aus essigsaurer Lösung ist bekanntlich nur bei Abwesenheit solcher Säuren eindeutig, die unter den Versuchsbedingungen nicht gleichfalls unlösliche Calciumsalze liefern. Als solche kommen die Schwefelsäure, schwefelige Säure, Fluorwasserstoffsäure, Weinsäure und Traubensäure in Betracht. Es ist deshalb erforderlich, einen durch $CaCl_2$ in essigsaurer Lösung erzeugten Niederschlag nach Waschen mit Wasser in Schwefelsäure zu lösen und das Verhalten der Lösung gegenüber Kaliumpermanganat zu prüfen. Bei Anwesenheit von Calciumoxalat, bzw. Oxalsäure erfolgt dann bekanntlich Entfärbung des Permanganates. Dieses Verfahren ist naturgemäß umständlich. Mitunter können Filterfasern oder Staubteilchen, die bei der Lösung des Niederschlages in das Filtrat gelangen, durch einen Permanganatverbrauch die Anwesenheit von Oxalsäure vortäuschen. Bei Anwesenheit von Weinsäure oder Traubensäure kann nach Auflösen der Calciumsalze in Schwefelsäure gleichfalls ein Permanganatverbrauch erfolgen, so daß auch die Reaktion mit Permanganat nicht eindeutig ist. Einwandfreier ist die Erkennung von Oxalsäure durch Agnoszierung der typischen Kristallform von Calciumoxalat. Diese Methode ermöglicht den Nachweis sehr kleiner Mengen von Oxalsäure, soferne diese allein vorliegt; bei Anwesenheit von Lösungsgenossen ist aber, wie bei zahlreichen anderen Kristallfällungen, mit einer

Verzerrung der Kristallformen zu rechnen, bzw. bei Mitfällung anderer Kalksalze eine genaue Durchsicht des Niederschlages erforderlich. Bezüglich einer neuerdings von E. EEGRIWE[1] beschriebenen Reaktion, die auf der Reduktion der Oxalsäure zu Glyoxylsäure und deren Umsetzung mit 2,7-Dioxynaphthalin zu einer farbigen Verbindung beruht, liegen bisher keine Erfahrungen vor; bei diesem Nachweis ist die schwere Zugänglichkeit des Reagens ein Nachteil.

Wir haben deshalb nach einem andersartigen Verfahren gesucht, das in seiner Durchführung einfacher und sicherer und auch in Form einer Tüpfelreaktion anwendbar ist. Einen diesbezüglichen Hinweis bot die bereits bekannte Bildung von Anilinblau (einem Farbstoff der Fuchsinklasse) beim Verschmelzen von Oxalsäure mit Diphenylamin. Es hat sich gezeigt, daß sich auf der Bildung von Anilinblau ein eindeutiger und empfindlicher Nachweis von Oxalsäure gründen läßt.

P. KARRER gibt in seinem Lehrbuch der organischen Chemie (3. Aufl., Leipzig 1933, S. 608) für die Bildung von Anilinblau folgenden Reaktionsverlauf an:

1. Zerfall der Oxalsäure in der Schmelze zu Ameisensäure und Kohlendioxyd:

$$\begin{matrix} \mathrm{COOH} \\ | \\ \mathrm{COOH} \end{matrix} \rightarrow \mathrm{HCOOH} + \mathrm{CO_2}$$

2. Kondensation der entstehenden Ameisensäure mit Diphenylamin:

$$\begin{matrix} \mathrm{C_6H_5 - NH - C_6H_5} \\ \mathrm{C_6H_5 - NH - C_6H_5} \end{matrix} + \mathrm{HCOOH} + \mathrm{C_6H_5 - NH - C_6H_5} \rightarrow$$

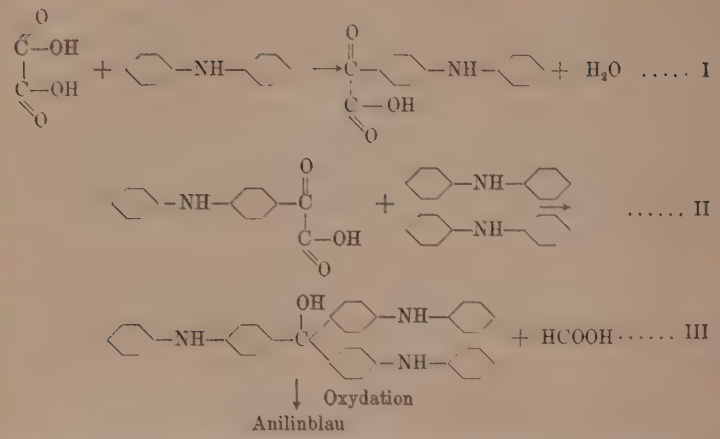
$$\begin{matrix} \mathrm{C_6H_5 - NH - C_6H_5} \\ \mathrm{C_6H_5 - NH - C_6H_5} \end{matrix} \!\!\rangle \mathrm{CH - C_6H_4 - NH - C_6H_5} + 2\,\mathrm{H_2O}$$

$$\downarrow \text{ Oxydation}$$

Diphenylaminblau (Anilinblau).

Wir fanden, daß Ameisensäure nicht imstande ist, beim Erhitzen mit Diphenylamin Anilinblau zu bilden und wir schließen daraus, daß der vorstehende Reaktionsverlauf dem Mechanismus der Farbstoffbildungen nicht entspricht. Möglicherweise könnte folgendes Schema die Farbstoffbildung wiedergeben:

[1] Ztschr. analyt. Chem. **89**, 125 (1932).



Wie bereits erwähnt, reagiert Ameisensäure nicht mit Diphenylamin unter Bildung eines Farbstoffes. Das Gleiche gilt für folgende, von uns nach dem später angegebenen Verfahren untersuchten Säuren: Essigsäure, Propionsäure, Weinsäure, Bernsteinsäure, Dioxymaleinsäure, Benzonsäure, Phthalsäure, Tricarballylsäure, Glykolsäure, Zitronensäure, Glyoxylsäure. Nach diesen Befunden dürfte die Umsetzung mit Diphenylamin zu Anilinblau für Oxalsäure als spezifisch anzusprechen sein, wenn die nachstehende Ausführung gewählt wird.

Ausführung: In eine Mikroeprouvette bringt man ein Kriställchen der zu untersuchenden Substanz — eine Lösung muß eingedampft werden — und verschmilzt mit wenig Diphenylamin über offener Flamme. Die Schmelze wird in einem Tropfen Alkohol aufgenommen; Blaufärbung zeigt die Anwesenheit von Oxalsäure an. Eine Blindprobe bleibt unter denselben Bedingungen farblos.

Erfassungsgrenze: 5 γ Oxalsäure.

Will man Oxalsäure in einem Gemisch mit anderen durch $CaCl_2$ fällbaren Anionen erkennen, so ist es zweckmäßig, folgenden Weg einzuschlagen: Man fällt in essigsaurer Lösung mit $CaCl_2$ aus, filtriert den Niederschlag ab und befreit ihn von Wasser durch Trocknen oder Waschen mit Alkohol und Äther. Hierauf bringt man eine kleine Menge des Niederschlages mit etwas Diphenylamin in eine trockene Eprouvette, versetzt mit etwas

sirupöser Phosphorsäure, und erhitzt über freier Flamme. Dadurch erfolgt Bildung von Calciumphosphat unter Freiwerden von Oxalsäure, die ihrerseits nun mit Diphenylamin zu Anilinblau kondensiert, was schon an der Umfärbung der Phosphorsäure zu erkennen ist. Beim Abkühlen wird diese allerdings wieder entfärbt. Beim Aufnehmen der Schmelze in Alkohol tritt intensive Blaufärbung ein. Wird mit Wasser aufgenommen, so fällt das überschüssige Diphenylamin aus, das durch Adsorption des gebildeten Farbstoffes hellblau gefärbt ist, während eine völlig gleich behandelte Blindreaktion eine rein weiße Fällung von Diphenylamin gibt. Aus der wässerigen Lösung ist der Farbstoff mit Äther ausschüttelbar, indem er sich mit violetter Farbe löst; dadurch kann die Empfindlichkeit der Reaktion erhöht werden. Bei längerem Stehen, der mit Äther ausgeschüttelten Probe, tritt wieder Entmischung ein, wobei sich das blauviolette Abscheidungsprodukt an der Grenzfläche Äther-Wasser anreichert.

Außer der Calciumverbindung wurden mit der Phosphorsäure-Diphenylaminreaktion noch das Kalium-, Ammonium-, Barium-, Eisen(II)-, Eisen(III)- und Kobaltoxalat geprüft, ferner die bekanntlich in verdünnten Säuren unlöslichen Oxalate der Metalle, Cer, Lanthan, Praseodym, Neodym, Erbium und Thorium. Alle Oxalate gaben die Reaktion. Die Methode gestattet es, Oxalat in festen Proben zu bestimmen, soferne keine größeren Mengen Oxydationsmittel zugegen sind. Geringe Mengen derselben stören jedoch nicht, denn das Diphenylamin gibt in sirupöser Phosphorsäure durch Oxydationsmittel (z. B. Salpetersäure) nur gelbe Zersetzungsprodukte, welche die durch Oxalsäure hervorgerufene Blaufärbung mit Diphenylamin noch gut erkennen lassen. Die tiefe Blaufärbung des Diphenylamins mit Oxydationsmitteln wird nur durch konzentrierte Schwefelsäure hervorgerufen, so daß beide Reaktionen nebeneinander ausführbar sind.

Handelt es sich darum, Oxalsäure noch in stark saurer Lösung nachzuweisen, so ist es zweckmäßig, zunächst das Thoriumsalz auszufällen und den Niederschlag mit der Anilinblaureaktion zu prüfen.

Die vorstehend beschriebene Reaktion dürfte sich vermutlich zur Auffindung von Oxalsäure im Harn bei Oxalurie eignen, fer-

ner zum Nachweis in Pflanzen, welche Kalium oder Calciumsalze dieser Säure enthalten. In Betracht kommt ferner der Nachweis einer Verwendung von Oxalsäure als Zusatz in Putzmitteln, Bleichmitteln, als Ätzbeize im Kattundruck, in der Woll- und Seidenfärberei, in der Gerberei und schließlich als gelegentlich verwendetes Entfärbungsmittel für Glyzerin. Soferne Oxalsäure als Bestandteil einer Lösung vorliegt, wird vor Anstellung der Reaktion ein weitgehendes Einengen bzw. eine Isolierung des Kalksalzes erforderlich sein.

Über den Mikronachweis flüchtiger Amine, besonders des Monomethylamins neben Ammoniak.

Von

A. v. Wacek und H. Löffler.

Aus dem I. Chemischen Institut der Universität Wien.

(Eingelangt am 26. Juli 1935.)

Für den Mikronachweis flüchtiger Amine steht die sehr gute Methode von G. Klein und M. Steiner[1] zur Verfügung. Sie ermöglicht eine Identifizierung des Amins und läßt eine annähernd quantitative Schätzung zu. Das Verfahren beruht im Grunde darauf, daß manche Nitrokörper mit flüchtigen Aminen gut kristallisierende, charakteristische Reaktionsprodukte liefern. Für die Untersuchung von tierischen Sekreten und Körperflüssigkeiten, in denen meist neben wenig Amin sehr viel Ammoniak vorkommt, haben wir vor einiger Zeit[2] Abänderungen dieser Methode veröffentlicht, die es gestatten, die Abtrennung von Ammoniak direkt in der Mikrogaskammer vorzunehmen und so ohne Anreicherung eine Untersuchung auf flüchtige Amine in einem Tropfen der Flüssigkeit durchführen zu können. Der Vorgang sei hier ganz kurz geschildert.

Auf den Boden einer Mikrogaskammer von 10—15 mm Höhe und 15 mm Durchmesser wird die zu untersuchende Substanz gebracht (meist 0,03—0,06 cm^3 einer neutralen oder schwach sauren Lösung). Um das oft in sehr großem Überschuß vorhandene Ammoniak zurückzuhalten, wird auf die Flüssigkeit soviel gelbes Quecksilberoxyd gegeben, bis dessen Oberfläche eben trocken bleibt. Hierauf kommen einige Tropfen eines Gemisches von gleichen Teilen

[1] Jahrb. wiss. Bot. **68**, 602 (1928); vgl. auch M. Steiner und H. Löffler, Jahrb. wiss. Bot. **69**, 463 (1929).

[2] Monatsh. Chem. **64**, 161 (1934).

einer 5%igen Soda- und einer 5%igen Kochsalzlösung. Abgeschlossen wird die oben plangeschliffene Gaskammer mit einem Deckglas, das auf seiner Unterseite einen Wassertropfen trägt. In diesen wurden zuvor einige Kristalle eines Nitronaphthols gegeben. Gewöhnlich verwendet man 2,4-Dinitro-1-Naphthol (= Dinitro-α-Naphthol). Nach 8 bis 12 Stunden ist der Tropfen mit dem Reagens eingetrocknet. Jetzt wird das Deckglasprodukt im Polarisationsmikroskop untersucht. Man findet in dieser ersten Fraktion neben überschüssigem Reagens vor allem das Trimethylamin-Nitronaphtholat. Die im Deckglastropfen entstandenen Reaktionsprodukte lassen sich in ihren Mengen mit denen von Proben bekannten Amingehalts vergleichen, wodurch eine der Größenordnung nach recht brauchbare quantitative Schätzung möglich ist. Um auch die Ammoniakmenge annähernd feststellen zu können, müssen natürlich daneben Proben ohne Quecksilberoxyd aufgestellt werden. Zeigt sich hiebei wenig Ammoniak, so kann überhaupt vom Überschichten mit Quecksilberoxyd abgesehen werden.

Um nach dem Trimethylamin die anderen, weniger flüchtigen Amine in Freiheit zu setzen, werden einige Tropfen einer stärkeren Base — gewöhnlich einer 2%igen NaOH-Lösung — hinzugefügt. Hierauf legt man ein zweites Deckglas auf die Mikrogaskammer und verfährt wie beim ersten Mal. In vielen Fällen muß noch ein drittes Deckglas auf das Becherchen gegeben werden, nachdem man mit einer 8%igen NaOH-Lösung noch stärker alkalisch gemacht hat. Beim zweiten und dritten Deckglas erhält man die übrigen Amine praktisch quantitativ. Manchmal treten in den letzten Deckgläsern Spuren Ammoniaks auf. Diese geschilderte Fraktionierung geht über die Trennung auf Grund der verschiedenen Flüchtigkeit der Amine noch hinaus.

Im Laufe weiterer Untersuchungen, besonders über die flüchtigen Amine des menschlichen Harns[3], haben sich einige Schwierigkeiten vor allem dadurch ergeben, daß das Monomethylamin, wenn es in sehr geringen Mengen neben Ammoniak vorkommt, vom Quecksilberoxyd zum Großteil zurückgehalten wird und daß die Reaktionsprodukte von Ammoniak und Monomethylamin mit 2,4-Dinitro-1-Naphthol ähnlich sind[4]. Wir haben uns bemüht, diese Schwierigkeiten zu überwinden und haben hiezu folgende Wege eingeschlagen:

---

[3] H. Löffler, Ztschr. physiol. Chem. **232**, 259 (1935).

[4] Die Nadeln des Monomethylaminsalzes sind oft sehr lang und nicht selten gebogen, sie sind gerade auslöschend und zeigen lebhaftere Interferenz. Das Ammonsalz kristallisiert in kürzeren spitzendigen Nadeln und zeigt schiefe Auslöschung und geringere Interferenz. Diese Unterschiede treten aber bei sehr geringen Mengen nicht besonders hervor. Auch kann in solchen Fällen keine Umlagerung und kein Schmelzpunkt beobachtet werden.

1. *Anreicherung des Monomethylaminsalzes in einem Gemisch der Chlorhydrate von Ammoniak und Monomethylamin.*

Bei Vorhandensein von Chlorhydrat ist eine Anreicherung recht leicht. Man extrahiert einige Zeit mit 96%igem Alkohol und erhält so rasch ein aminreicheres Salzgemisch im Extrakt, das dann in der Gaskammer untersucht werden kann.

2. *Aufsuchung anderer Nitronaphthole als Aminreagenzien, bei denen sich besonders die Reaktionsprodukte mit Ammoniak und Monomethylamin typisch unterscheiden.*

Es wurden mit 2,4-Dinitro-1-Naphthol (= Dinitro-α-Naphthol), 1,6-Dinitro-2-Naphthol (= Dinitro-β-Naphthol), 4,8-Dinitro-1-Naphthol und 2,4,5-Trinitro-1-Naphthol Versuche angestellt. Von den beiden letztgenannten liegen bisher überhaupt keine Angaben vor. Da sie aber mit einigen Aminen charakteristische Reaktionsprodukte liefern, führen wir in den nachstehenden Tabellen I und II die Eigenschaften dieser Verbindungen an.

Tabelle I.

Reaktionprodukte des 4-, 8-Dinitro-1-Naphthols.

Amin	Form	Farbe	Auslöschung	Dichroismus	Schmelzpunkt
Ammoniak	Nadeln in Büscheln	orange	gerade	gelborange-rotorange	—
Monomethyl-amin	sehr flache, oft wetzstein-förmige Prismen	rot-orange	gerade	rotorange-braunorange	—
Dimethyl-amin	Drusen prismatischer Kristalle	gelb-orange	gerade	gelborange-orange	—

Das 4,8-Dinitro-1-Naphthol (Tab. I) besitzt den Vorteil, mit primären Aminen und vor allem mit Monomethylamin besonders schöne Kristallprodukte zu liefern. Die Reaktionsprodukte der sekundären und tertiären Amine sind weniger charakteristisch. Sie sind zum Teil hygroskopisch und nach wenigen Tagen verwittert. Letzteres gilt auch für das Ammonsalz. Die Salze der primären Amine sind wesentlich beständiger. Unter Umständen kann man diese Eigenschaft gerade beim Nachweis primärer Amine, also z. B. des

Monomethylamins mit Vorteil heranziehen. Die Empfindlichkeit ist natürlich ziemlich verschieden, in günstigen Fällen kommt sie der des 2,4-Dinitro-1-Naphthols nahe.

Tabelle II.

Reaktionsprodukte des 2-, 4-, 5-Trinitro-1-Naphthols.

Amin	Form	Farbe	Auslöschung	Dichroismus	Umlagerung	Schmelzpunkt[5]
Ammoniak	Nadeln in Büscheln (spitze Endigung)	goldgelb	ca. 20°	dunkelzitrongelb bis bräunlichorange	—	Zersetzungspunkt[6] ca. 172°
Monomethylamin	a) Nadeln in Büscheln (stumpfe Endigung) b) Rosetten sehr flacher Prismen	zitrongelb	a) gerade b) ca. 44°	hellzitrongelb bis hellgoldgelb	—	(Schmelzpunkt)[6] ca 177°
Dimethylamin	a) prismatische Platten b) Prismen	a) goldgelb b) bräunlichorange	ca. 5	hellgoldgelb bis braunorange	über 150° kurze Prismen	[6] ca 190°
Trimethylamin	Drusen prismatischer Platten	sattzitrongelb	ca. 13°	hellzitrongelb bis goldgelb	prismatische Nadeln	[6] ca. 192°

Das 2,4,5-Trinitro-1-Naphthol (= Naphthopikrinsäure) gibt haltbare Kristallprodukte, die sich sogar zum Teil umlagern lassen. Wenn auch die Kristallformen nicht so charakteristisch sind wie beim 2,4-Dinitro-1-Naphthol, so ist dieses Reagens für Vergleichszwecke doch oft recht geeignet.

3. *Anwendung der Isonitrilreaktion in Verbindung mit der Mikromethode.*

An Empfindlichkeit übertrifft die Isonitrilreaktion der primären Amine die Methode in der Mikrogaskammer wesentlich. Mit ihr lassen sich noch 0,5 γ in einem cm^3 erfassen, während bei der Mikromethode in ungünstigen Fällen ungefähr 10 γ an der Grenze

[5] Die Schmelzpunkte wurden mit Hilfe des Mikroschmelzpunktapparates nach KOFLER bestimmt.

[6] Die Schmelzpunkte sind nicht scharf, daher nur Näherungswerte.

der Erfaßbarkeit liegen. Natürlich hat dieser indirekte Nachweis wie jeder geruchsmäßige seine Nachteile und ist bei diesem Spurennachweis eine quantitative Angabe nicht mehr möglich. Dennoch kann die Isonitrilreaktion vorteilhaft zur Untersuchung herangezogen werden, wenn sich z. B. im Mikroskop die Anwesenheit des Monomethylamins nicht mehr einwandfrei feststellen läßt. Mit den fraglichen Deckglasprodukten und mit denen der Proben, die ohne Quecksilberoxyd aufgestellt wurden, kann oft die Isonitrilreaktion deutlich positiv ausgeführt werden.

Schließlich sei noch kurz erwähnt, daß die Aminchlorhydrate optisch anisotrop sind. Das tesserale Ammonchlorid hingegen ist isotrop. Die Empfindlichkeit ist wegen der Zerfließlichkeit der Aminchlorhydrate nicht sonderlich groß. Sie genügt aber, um rasch das Untersuchungsmaterial auf etwa vorhandene Aminsalze prüfen zu können, ehe man in der Mikrogaskammer die Trennung durchführt.

Anschließend bringen wir noch einige bisher nicht veröffentlichte Lichtbilder verschiedener Aminverbindungen mit einigen Nitronaphtholen zu Vergleichszwecken.

Es ist daraus ohne weiteres ersichtlich, daß die Form allein meist schon sehr charakteristisch ist. In Zweifelsfällen, besonders in Gemischen von Aminen, läßt sich durch Anwendung verschiedener Nitronaphthole die Unterscheidung wesentlich erleichtern. (Vergl. z. B. die Figuren 1' und 2 [Reaktionsprodukte von 2,4-Dinitro-1-Naphthol mit Ammoniak (1) und Monomethylamin (2)], die eine gewisse Ähnlichkeit aufweisen, während die Reaktionsprodukte derselben Substanzen mit 4,8-Dinitro-1-Naphthol [Fig. 5 und 6] sich sehr deutlich unterscheiden.) Die Berücksichtigung von Farbe, Auslöschung, Dichroismus, Schmelzpunkt, Umlagerung etc. ermöglicht dann eine sichere Identifizierung.

Vorstehende Arbeit wurde zum Teil mit Mitteln der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft ausgeführt und erlauben wir uns, auch an dieser Stelle hiefür bestens zu danken.

Tafelerklärung.

Fig. 1—4 Reaktionsprodukte von 2,4-Dinitro-1-Naphthol (Dinitro-α-Naphthol).

1 mit Ammoniak
2 mit Monomethylamin
3 mit Dimethylamin
4 mit Dimethylamin „umgelagert"

Fig. 5—7 Reaktionsprodukte mit 4,8-Dinitro-1-Naphthol

5 mit Ammoniak
6 mit Monomethylamin
7 mit Dimethylamin

Fig. 8—12 Reaktionsprodukte mit 2,4,5-Dinitro-1-Naphthol (Naphthopikrinsäure)

8 mit Ammoniak
9 mit Monomethylamin
10 mit Dimethylamin
11 mit Dimethylamin „umgelagert"
12 mit Trimethylamin

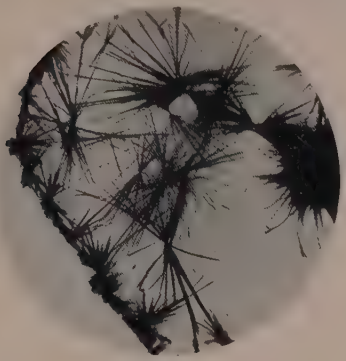


Fig. 1.

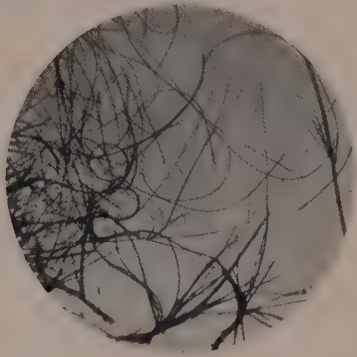


Fig. 2.

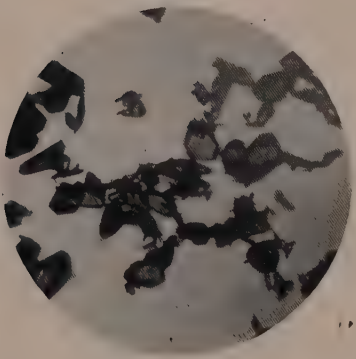


Fig. 3.

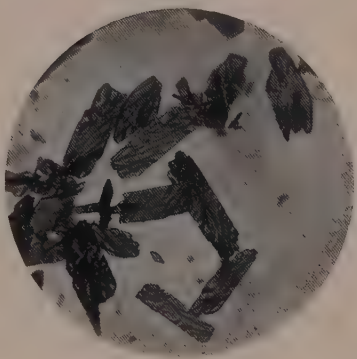


Fig. 4.

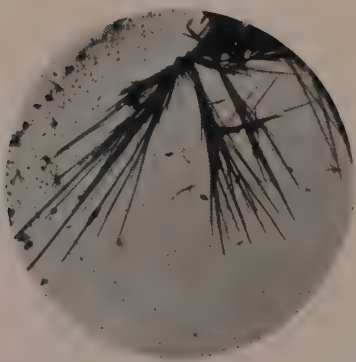


Fig. 5.

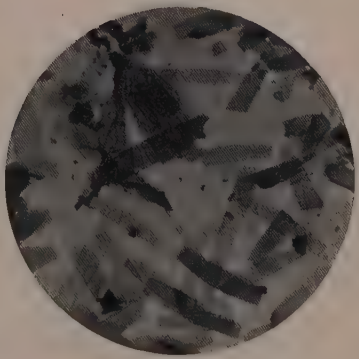


Fig. 6.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

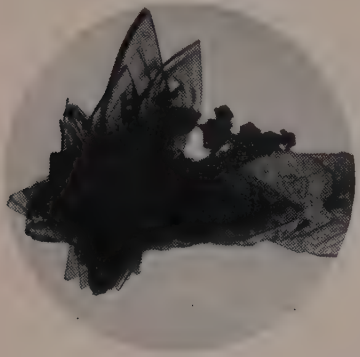


Fig. 7.

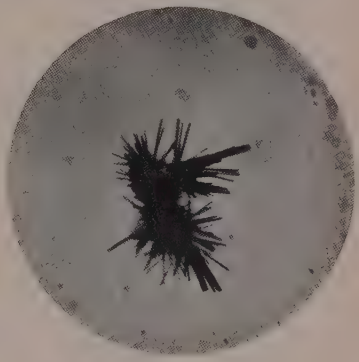


Fig. 8.

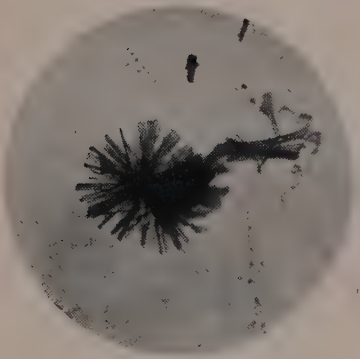


Fig. 9.

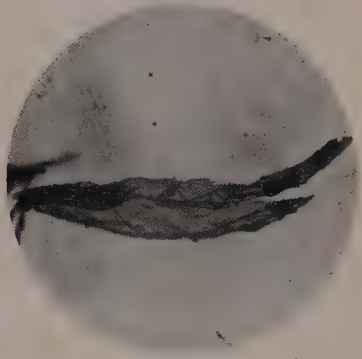


Fig. 10.

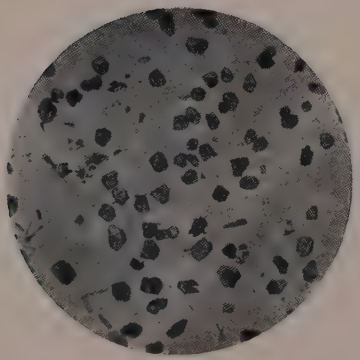


Fig. 11.

Fig. 12.

Verlag Emil Haim & Co., Wien und Leipzig.

Zur Mikrobestimmung des Wismuts als Wismutoxyjodid.

Von

Friedrich Hecht und Richard Reissner.

Aus dem Analytischen Laboratorium der Universität Wien.

(Eingelangt am 1. August 1935.)

Von R. Strebinger und W. Zins[1] wurde vor einigen Jahren eine mikroanalytische Bestimmungsmethode des Wismuts beschrieben, welche auf der Fällungs- und Bestimmungsform BiOJ beruht. Der Wismut-Gehalt dieser Verbindung, deren Farbe ziegelbis kupferrot ist, beträgt 59,39%.

Auf der Suche nach brauchbaren Methoden für die Mikrobestimmung des Wismuts unternahmen wir eine Überprüfung der Bestimmung als BiOJ. Zu diesem Zweck lösten wir 83,2 mg „Bismutum subnitricum p. a. Kahlbaum" in 100 ccm konz. Salpetersäure und füllten auf 1 Liter auf. Wir ermittelten den Wismut-Gehalt in der Weise, daß wir in je 300 ccm dieser Lösung das Wismut mit Ammonkarbonat als basisches Karbonat fällten, letzteres durch einen Sintertiegel filtrierten und bei 450° im elektrischen Ofen zu Bi_2O_3 verglühten. Nach der früher üblichen Methode[2] filtriert man das basische Karbonat durch ein quantitatives Papierfilter, verascht dieses separat, raucht mit einigen Tropfen Salpetersäure ab und führt durch schwaches Glühen in Bi_2O_3 über. Durch die Verwendung eines Sintertiegels an Stelle des Papierfilters ist die Methodik jedoch bedeutend vereinfacht und wir erhielten auch bei zahlreichen Bestimmungen Resultate, die weitaus besser untereinander übereinstimmten als bei Anwendung von Papierfiltern. Die Ergebnisse waren die folgenden:

300 ccm der Wismut-Lösung enthielten 21,0 mg Bi_2O_3,
300 ccm der Wismut-Lösung enthielten 21,1 mg Bi_2O_3,

[1] Mikrochemie, **5**, 166 (1927).

[2] F. P. Treadwell, Lehrb. der anal. Chem., II. Band, S. 148 (11. Aufl.).

demnach enthielten 10 ccm im Mittel: $0{,}701_5$ mg Bi_2O_3 bzw. 0,629 mg Bi.

Die Fällungsvorschrift nach R. Strebinger und W. Zins ist im wesentlichen die nachstehende: die schwach salpetersaure Lösung von $Bi(NO_3)_3$ (Höchstvolumen 2—2,5 ccm) wird mit einem hirsekorngroßen Kristall KJ versetzt. Bei nicht zu geringen Wismut-Mengen (mehr als 0,5 mg Bi) fällt sofort ein schwarzer Niederschlag von BiJ_3 aus. Hat die ursprünglich farblose Flüssigkeit über dem schwarzen Niederschlag noch keine Gelbfärbung infolge Bildung von $KBiJ_4$ angenommen, so wird abermals ein Körnchen KJ zugesetzt, und zwar so lange, bis die über dem Niederschlag stehende Lösung sich eben gelb zu färben beginnt. Diese Gelbfärbung tritt bei Wismut-Mengen bis zu 2 mg in der Regel nach dem 2. oder 3. Körnchen ein. Die überschüssige J′-Konzentration soll möglichst gering sein, um den Niederschlag leichter zur Abscheidung zu bringen. Nach Eintritt der Gelbfärbung verdünnt man mit Wasser auf ungefähr 5 ccm und stellt auf das Wasserbad, welches allmählich bis zu ganz langsamem Sieden erhitzt wird. Bei einer Temperatur von etwa 55—80° wandelt sich der schwere Niederschlag von BiJ_3 in kupferrotes, metallisch glänzendes, kristallinisches BiOJ um. Nunmehr fügt man weitere 5 ccm Wasser zu und erhitzt noch eine Zeit lang auf dem Wasserbad. Ist bereits alles Wismut ausgefallen, so muß die über dem Niederschlag stehende Flüssigkeit völlig farblos sein, andernfalls setzt man noch einige ccm Wasser zu und erhitzt weiter. Nach dem Erreichen der Farblosigkeit gibt man einen Tropfen Methylorange und hierauf tropfenweise Natriumacetatlösung (10—12 g Salz im Liter) bis zum Umschlag des Indikators zu. Die Acidität der ursprünglichen Wismutlösung sollte so beschaffen sein, daß der Umschlag des Indikators nach einem Zusatz von ungefähr 2—2,5 ccm Natriumacetatlösung eintritt, was einer Säurekonzentration in der noch unverdünnten Wismutlösung von ungefähr einem bis zwei Zehntel Normalität entspricht[3]. Bei stärkerer Azidität ist nachher zu große Verdünnung notwendig. Nunmehr wird filtriert und einige Male mit Wasser, zum Schlusse

[3] Im Falle die Wismutlösung zu stark sauer ist, ist einzudampfen und der Rückstand in 0,1—0,15 ccm einer 3 n-Salpetersäure zu lösen.

mit 95%igem Alkohol gewaschen. Nach Trocknen bei 105° wird gewogen.

In dieser Fällungsvorschrift fällt auf, daß die Menge Kaliumjodid, welche die zur Bildung von BiJ_3 notwendige Menge eben um ein Geringes übersteigen soll, nicht genauer abgemessen wird. Bei Mengen von 0,1—1 mg Metall wären zur Bildung von BiJ_3 etwa 0,25—2,5 mg Jodkali erforderlich. Es ist einleuchtend, daß man, speziell bei den ganz kleinen Wismutmengen, durch die Zugabe eines „hirsekorngroßen" Stückes Jodkali leicht einen mehrfachen Überschuß zusetzt, so daß das gesamte Wismut sofort lösliches $HBiJ_4$ bilden wird; eine Hydrolyse dieser Komplexverbindung von BiOJ tritt aber dann beim Erhitzen nicht mehr vollständig ein (s. u.). Wir versuchten nun gleich zu Beginn, die Fällungsvorschrift in diesem Punkte etwas zu präzisieren, indem wir Kaliumjodid in Form einer 0,1 n-Lösung tropfenweise so lange zusetzten, bis die über dem schwarzen BiJ_3 stehende Flüssigkeit eine gelbliche Färbung angenommen hatte. Ansonst hielten wir uns bei unseren ersten Versuchen genau an die Vorschrift der beiden Autoren, abgesehen von der Benützung anderer Filtergeräte (Jenaer Glasfilterbecher und Porzellantiegel mit Tauchfilter). Es gelang auch, den schwarzen Niederschlag von BiJ_3 zu metallisch-glänzendem BiOJ zu hydrolisieren, doch ergab das Filtrat dieser Fällungen beim Versetzen mit NH_3 eine weiße Fällung von basischem Wismutsalz, was uns zu der Annahme berechtigte, daß durch die von STREBINGER und ZINS beschriebene Gelbfärbung noch nicht der Punkt definiert ist, wo man mit der Zugabe von Jodkali aufhören kann; die J′-Konzentration ist dann allem Anschein nach noch nicht groß genug, daß alles Bi als BiOJ gefällt wird. Die Werte dieser ersten Fällungen fielen auch durchwegs zu tief aus, wie nachstehende Tabelle zeigt:

Nr.	Angewendet mg Bi	Auswaage mg BiOJ	Gefunden mg Bi
1	0,629	0,967	0,574
2	0,629	0,978	0,582
3	0,629	1,007	0,597
4	0,943	1,293	0,768
5	0,629	1,015	0,602
6	0,629	1,020	0,606
7	0,629	1,022	0,607

Unter Berücksichtigung obiger Erwägungen und Beobachtungen versuchten wir, eine Fällungsvorschrift anzuwenden, die im Folgenden beschrieben ist. Für diese Versuche verwendeten wir eine neue $Bi(NO_3)_3$-Lösung, welche, wie folgt, hergestellt wurde: „Bismutum subnitricum KAHLBAUM p. a. mit Garantieschein" wurde in 10% iger Salpetersäure gelöst. Die Stellung dieser Lösung erfolgte nach der bereits oben beschriebenen Methode durch Fällung des Wismuts mit Ammonkarbonat als basisches Karbonat und Verglühen desselben im Sintertiegel zu Bi_2O_3, wobei sich folgende Werte für den Bi_2O_3-Gehalt ergaben:

10 ccm der Lösung enthielten $0{,}2753_5$ g Bi_2O_3,
10 ccm der Lösung enthielten $0{,}2753_5$ g Bi_2O_3;

20 ccm dieser Lösung wurden nun mit salpetersäurehältigem Wasser auf 1000 ccm verdünnt, so daß eine Mikro-Lösung resultierte, welche 2% freie Salpetersäure enthielt und von welcher 1 ccm einer Menge von $0{,}550_7$ mg Bi_2O_3, bzw. 0,494 mg Bi entsprach. Zu den folgenden Bestimmungen wurde diese $Bi(NO_3)_3$-Lösung aus einer Mikrobürette, welche in Hundertstel ccm geteilt war und die Tausendstel ccm noch abzuschätzen erlaubte, direkt in den Mikrofilterbecher (Fassungsraum etwa 10 ccm) bzw. Porzellantiegel (Fassungsraum 25 ccm) abgemessen und auf diese Weise das zeitraubende vorherige Eindampfen vermieden.

Fällungsmethode: Die $Bi(NO_3)_3$-Lösung, welche sich in einem Mikrofilterbecher oder in einem mit einem Porzellan-Tauchfilter zusammen gewogenen Porzellantiegel befand und nicht mehr als 0,01 g freie Salpetersäure enthalten durfte[4], wurde tropfenweise mit 0,1 n-KJ-Lösung solange versetzt, bis die über dem schwarzen Niederschlag von BiJ_3 stehende Flüssigkeit einen Stich ins Gelbliche zeigte. War dieser Punkt erreicht, so wurde mit Wasser auf zirka 8 ccm verdünnt und einige Minuten lang auf schwach siedendem Wasserbad (60—70°) erwärmt. Das schwarze BiJ_3 war nun zu hellrotem, meist metallisch glänzendem BiOJ hydrolisiert, doch galt es jetzt, auch noch die letzten Reste von Wismut als BiOJ zur Abscheidung zu bringen. Wir versetzten

[4] Enthält die zu fällende Lösung mehr freie Säure, so muß in einem Porzellantiegel eingedampft, mit 2—3 Tropfen Salpetersäure (1:4) aufgenommen und in den Mikrofilterbecher übergesaugt werden, bzw. kann die Fällung in demselben, vorher mit einem Tauchfilter zusammen gewogenen Porzellantiegel erfolgen.

deshalb noch pro 0,5 mg Bi mit ¼ ccm der KJ-Lösung und fügten einen Tropfen Methylrot[5] und so lange tropfenweise 1%ige NH_3-Lösung[6] zu, bis die Farbe des Indikators gerade von Rot in Gelb umschlug. Nun wurde noch 1—2 Minuten auf dem schwach siedenden Wasserbad[7] erhitzt und nach dem Absitzen des Niederschlages filtriert. Nach dreimaligem Waschen mit wenig warmem Wasser wurde bei 105° getrocknet und gewogen.

Tabelle[8].

Nr.	Angewendet mg Bi	Auswaage mg BiOJ	Gefunden mg Bi
1	0,123	0,204	0,121
2	0,272	0,534	0,317
3	0,494	0,830	0,493
4	0,494	0,774	0,460
5	0,988	1,680	0,997
6	0,988	1,659	0,985
7	1,482	2,577	1,531

Wenn auch, wie aus vorstehender Tabelle zu ersehen ist, die nach dieser Methode erhaltenen Resultate recht brauchbar sein können, so fallen die Bestimmungen doch ebenso leicht um ein Beträchtliches zu hoch oder zu tief aus, so daß man sich auf dieselben als Mikrobestimmungen nicht verlassen kann. Begründet ist diese Unzuverlässigkeit wohl in dem ganzen Charakter der Bestimmungsform. Als Hydrolyse ist die Abscheidung des BiOJ ein schwer regulierbarer Vorgang und es ist nicht leicht, gerade

[5] Methylrot wurde an Stelle des von R. Strebinger und W. Zins verwendeten Methylorange wegen seines besser sichtbaren Farbumschlages gewählt.

[6] Wir verwendeten verdünnten Ammoniak an Stelle der Natriumazetatlösung, um die Anwesenheit von schwerer löslichem und daher schlechter auswaschbarem $NaNO_3$ (im Gegensatz zum NH_4NO_3; s. Landolt-Börnstein, Phys.-chem. Tabellen, **2. Aufl.**, S. 235) zu vermeiden.

[7] Die Hydrolyse soll bei möglichst niedriger Temperatur erfolgen, da sie sonst zu weit gehen könnte.

[8] Die Fällungen 1—4 wurden im Mikrofilterbecher, die Fällungen 5, 6 und 7 jedoch im Porzellantiegel mit Tauchfilter durchgeführt; der größere Fassungsraum der Tiegel (25 ccm) erlaubte eine Verdünnung bis zu 15 ccm, um das BiJ_3 vollkommen zu BiOJ zu hydrolysieren.

die optimale Menge an komplexbildendem Kaliumjodid einerseits und die optimale Menge an hydrolysierendem Agens (H_2O bzw. NH_4OH) andererseits, sowie die optimale Temperatur und Dauer der Erhitzung für die Hydrolyse anzuwenden. Dazu kommt noch, daß das BiOJ in Wasser praktisch nicht ganz unlöslich ist[9], was für eine Verwendung als Mikrobestimmungsform sehr bedenklich ist. R. SCHNEIDER[10] gibt sogar an, daß das BiOJ bei gewöhnlicher Temperatur an der Luft veränderlich ist.

Alle diese Nachteile ebenso wie unsere Untersuchungsergebnisse sowie nicht zuletzt der für eine Mikrobestimmungsform nicht allzu günstige Umrechnungsfaktor lassen uns die Ansicht vertreten, daß die Bestimmungsform von BiOJ von STREBINGER und ZINS als Mikromethode keineswegs zu empfehlen ist.

---

[9] REICHARD, Pharm. Zentralhalle, **54**, 103 (1913); s. a. GMELINS Handbuch der anorg. Chem., 8. **Aufl.**, Syst. Nr. 19 (Wismut), S. 160.

[10] Journ. f. pr. Chem., **79**, 424 (1860); s. a. GMELINS Handbuch der anorg. Chem., 8. **Aufl.**, Syst. Nr. 19, S. 160.

Berichtigung.

In der Arbeit von HERBERT K. ALBER (MIKROCHEMIE **18**, 92 [1935]) sind folgende Druckfehler richtigzustellen:

Auf Seite 93, 5. Zeile von oben, muß es heißen:
0,25—0,50 **g**, anstatt 0,25—0,50 mg.

Auf Seite 96, 2. Zeile von unten:
0,5 **g** anstatt 0,5 mg.

Neuerungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens.*

In diesem Abschnitt erscheinen in zwangloser Folge Mitteilungen über Neuerungen und Verbesserungen auf dem Gebiete des mikrochemischen Apparatewesens aus wissenschaftlichen und Industrielaboratorien.

VIII. Microanalytical Notes.

I. Some Improvements in Methods of Dealing with Small Quantities of Liquids and Precipitates.

By

Beverly L. Clarke and H. W. Hermance.

Bell Telephone Laboratories, Inc., 463 West Street, New York, N. Y.

(Eingelangt am 13. April 1935.)

While engaged in various microanalytic investigations, the writers have used a number of simple devices and modifications in technique which do not appear to have been mentioned in the literature. The following brief descriptions are given in the belief that they may be of some value to other workers, in either the original or some modified form.

Capillary Siphon Pipettes. — A convenient means of withdrawing the supernatant liquid from centrifuged precipitates and of transferring small volumes of liquids in general is provided by the siphon pipette shown in Figure 1. The flow of the liquid is controlled by regulating the air pressure within the receiving vessel. A thin walled rubber tube transmits the slight suction or pressure (supplied by the mouth) necessary to assist, retard or reverse the flow. Thus the flow in the siphon may be started or the liquid collected in the receptacle may be blown over into a second vessel. Wash liquids may be added to the centrifuged precipitate from the pipette, and stirring in the centrifuge tube effected by a stream of air bubbles blown in through the siphon.

The capillary siphon tube terminates in a fine, curved tip. By

* I—VII vergl. Mikrochemie 18, 92 (1935).

bringing this against the wall of the centrifuge tube, the last portions of the liquid may be withdrawn with a minimum of disturbance of the precipitate. When the latter is reasonably dense and well packed, removal of the liquid may be practically complete. The receiving chamber is small in diameter where the siphon enters

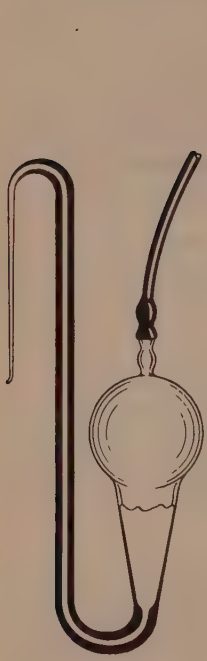


Fig. 1

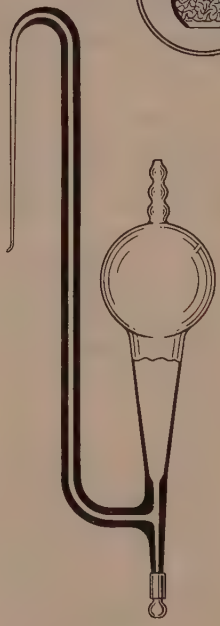


Fig. 2

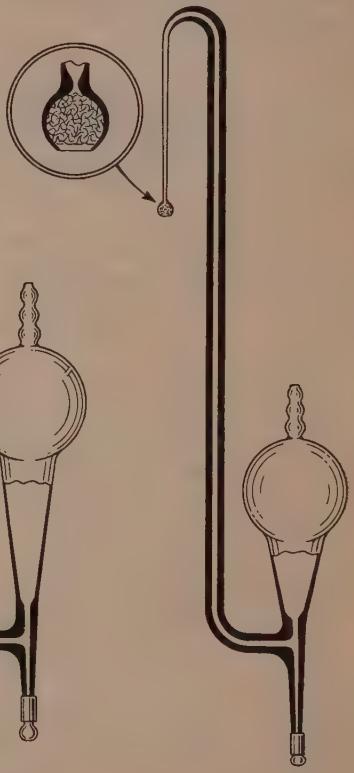


Fig. 4

so that when only a few drops of liquid are to be transfered, losses due to film on the wall will be reduced. The bulbed portion provides for large volumes. When for quantitative purposes it is desired to wash out the pipette, this may be effectively done by drawing in a few drops of the wash liquid followed by a rapid

stream of air. The air, bubbling through the small volume of liquid, carries it up and spreads it over the receiver wall. After allowing a few seconds for drainage, the liquid is expelled.

For more continuous work, it is advantageous to provide the pipette with a bottom drain as shown in Figure 2. The drain is closed by a short rubber tube, plugged with a glass pellet. A small

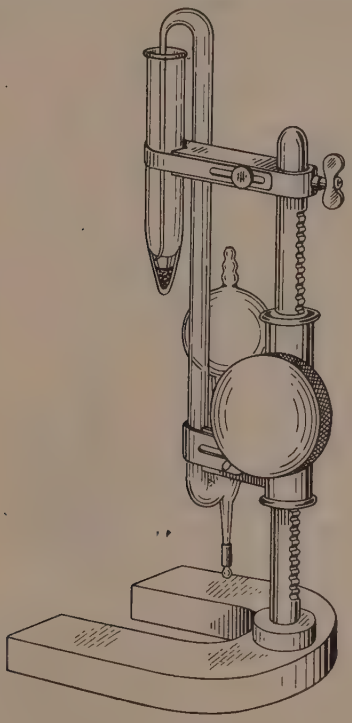


Fig. 3

air bubble prevents actual contact between the rubber and liquid. A supporting stand with rack-and-pinion adjustment for the height of the siphon orifice and a spring clip for holding the centrifuge tube is shown in Figure 3. This will relieve the tediousness of the operation when many separations are to be made.

F i l t e r. — The siphon pipette described above can be modified to provide a convenient form of micro-filter. The capillary orifice

of the siphon is replaced by a small bellshaped receptacle similar to that of the filter „stäbchen" of A. BENEDETTI-PICHLER[1]. A tiny pellet of filter paper pulp is pressed into this bell, the rim of which is slightly closed, as shown in Figure 4, for satisfactory retention of the pellet. The descending arm of the siphon is made longer, thereby providing sufficient head of liquid to overcome the resistance of the filter. In order to facilitate the digestion of precipitates, it may be desirable to have the filter detachable, connecting it to the siphon with a short piece of rubber tubing.

The above filtering arrangement is of particular advantage in separations where the precipitate on the filter is to be redissolved and continued digestion is not necessary. After drawing off filtrate and washings through the drain tube, the dissolving medium is drawn up into the receiving reservoir, and the cap replaced on the drain tube. By then forcing the dissolving agent back through the filter at the desired rate, the precipitate may be dissolved in a minimum quantity of fluid and the solution either returned to the original vessel or drawn back into the pipette reservoir.

Steam Jacketed Capsule for Evaporation. — When a few tenths of a cubic centimeter of solution are to be evaporated as in qualitative microanalysis, a useful and simply constructed device is shown in Figure 5. A glass bulb, about 2 cm. in diameter is first blown, then a portion of its wall is heated and sucked in to form a small basin, enveloped by the remainder of the bulb. One of the tubes still attached to the bulb is drawn out and bent upward as shown, to form a nozzle of about 1 mm. bore. The other tube is bent sharply downward at right angles to the axis of the bulb and is inserted in a rubber stopper set in an ERLENMEYER flask which serves as a steam generator. A steam jacket is thus provided around the basin formed above. The exhaust nozzle increases the velocity of the escaping steam. The jet thus produced serves to blow the steam away from the capsule and at the same time creates a slight current of air over the basin, aiding evaporation. The danger of overheating with attending dehydration or decomposition of a salt is greatly reduced when this device replaces the direct flame for evaporation, and inflammable liquids can be safely boiled off.

[1] Ztschr. analyt. Chem. **64**, 409 (1924).

Hydrogen Sulphide Precipitation and Pressure Digestion. — Precipitation of the Second Group metals with hydrogen sulphide is a particularly troublesome operation in microanalysis. When the gas is conducted into the solution in the usual manner, an immediate source of difficulty is the formation of a froth which in narrow tubes or micro-beakers carries much of the precipitate up into the wall of the vessel and frequently over

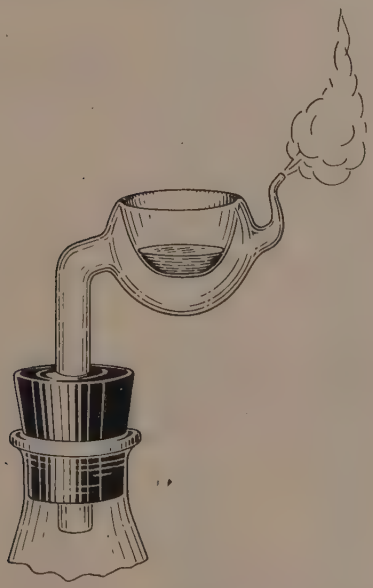


Fig. 5

the top. Filtration or centrifugation of the bulky, slimy precipitate on a micro-scale is usually unsatisfactory and effective washing is almost impossible. The colloidal tendency of certain of the sulphides is well known in ordinary analytical experience and the necessity of recovering arsenic sulphide, thus carried into the filtrate, introduces a serious manipulative difficulty in the micro-qualitative scheme.

A vast improvement is effected when the precipitation is carried out in closed tubes in which several atmospheres pressure of

hydrogen sulphide may be generated by thermal hydrolysis of thioacetic acid. The use of this substance as a source of hydrogen sulphide in analysis has been described before (2,3) but its advantages in microanalysis, particularly in connection with the production of hydrogen sulphide under pressure appear worthy of special mention.

Thioacetic acid, when heated with water, decomposes with the formation of hydrogen sulphide and acetic acid:

$$CH_3COSH + H_2O = CH_3COOH + H_2S$$

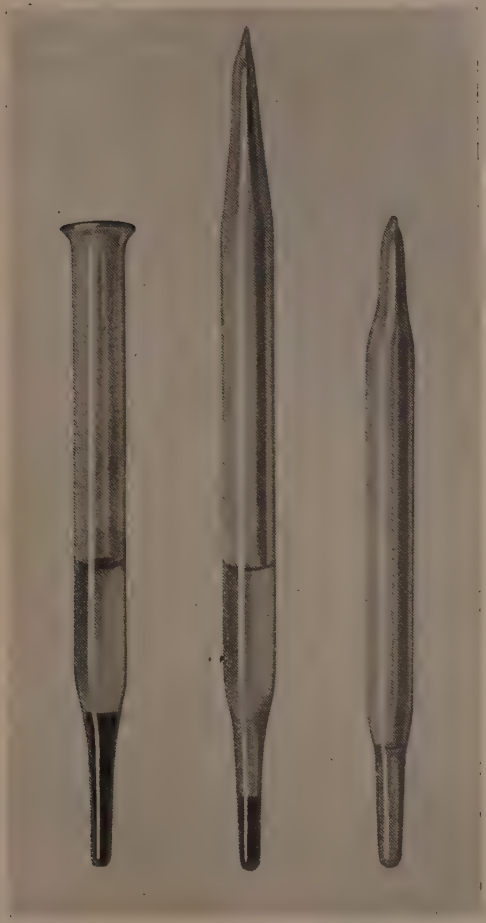
The end-product, acetic acid, has very little effect on the p_H of the solution and no non-volatile substances are introduced. The sulphides formed by precipitation and digestion under pressure are relatively dense and granular, easily filterable and show practically no tendency to go into colloidal solution on washing. Arsenic sulphide is quantitatively precipitated together with the other sulphides, requiring no special treatment. Manipulative difficulties such as frothing are eliminated. If the precipitation is carried out in a tube with constricted bottom as shown in the photograph (See Figure 6) the sulphides may be centrifuged down before opening the tube. After withdrawing the supernatant liquid and washing, a small amount of acid may be added and the tube resealed for convenient solution of the sulphides.

The procedure is as follows: The solution, with acidity adjusted, (0,3 molar for separation of the second group) is introduced into the tube by means of a capillary pipette or siphon. The solution should not occupy more than ¼ the volume of the tube when sealed off, to allow for the gas pressure developed. Thioacetic acid is added from a capillary, about 0,005 cc. per milligram of metal expected, with a minimum of 0,01 cc. for a tube having a capacity of about 5 cc. The narrowed upper portion of the tube is then drawn out to a capillary and closed off in a sharp flame. The tube is placed in a beaker of boiling water. Frequent stirring of the contents during the reaction is desirable and may be done by spinning the tube on its axis in the beaker. When the digestion

[2] Nazario Alvarez, Thesis — La Plata 1912 (Boletin minero soc. nac. min. Chile **31**, 181 (1919).

[3] Schiff & Tarugi, B. **27**, 3437 (1894).

is complete and a dense granular precipitate has been obtained which settles radily leaving a clear supernatant liquid, the tube



1 2 3

Fig. 6

1. 2 mg. each of Cu and Sb precipitated with H_2S and centrifuged.
2. Same quantities of Cu and Sb precipitated under pressure with thioacetic acid. Centrifuged for same length of time as (1).
3. Sulphide precipitate from (2) dissolved in HCl—HNO_3 under pressure.

is cooled and the precipitate compacted in the constricted bottom by centrifugation. The capillary tip forming the seal is then broken off under a towel to relieve the pressure, and the top of the tube cut off below the seal. The clear liquid may be removed with the capillary pipette previously described and the precipitate washed by repeated centrifugation in the usual way. If it be desired to redissolve the sulphides, a few hundredths of a cc. of acid may be added and the tube again sealed and heated. In this way very much less acid is needed and the danger of losses by spattering or volatilization (As, Sb, Sn) is avoided.

Micro-Distilling Apparatus. — A difficulty often encountered in carrying out micro-distillations is the greatly increased tendency of the liquid to boil unevenly, explosive ebullition often accompanying conversion to the vapor state. Portions of the liquid being distilled are thus likely to be projected into the distillate, contaminating it. Another source of annoyance is frothing. When the surface tension is high as in soapy, albuminous, alkaline or highly concentrated salt solutions, the vapor bubbles are unable to break freely through the surface but become enveloped by liquid film which they may carry over into the distillate as foam. Fine spray, produced by continuous rupture of the surface of the boiling liquid, is another means by which undistilled liquid may be carried over into the distillate.

The apparatus depicted in Figures 7 & 8 overcomes these difficulties in a large measure by appropriate changes in construction. Since much of the trouble arises from the narrow bore of the distilling tubes commonly used, the distilling chamber of the new apparatus has the form of a greatly flattened bulb. Thus the area of the liquid surface is enormously increased without unduly increasing the volume of the apparatus. The bubbles, when formed at all, are much smaller both because of the more uniform heat distribution, and the thinness of the liquid layer through which they rise before escaping, coalescence of smaller bubbles being minimized. With regulated heat transfer and the enormously increased surface, particularly when the liquid is absorbed in Ottawa sand or similar material, evaporation usually takes place without active ebullition, thus entirely eliminating bumping, frothing and spraying. Heating is uniform over the entire flat

surface of the bulb, uniformity being insured through the medium of an aluminum block heated either by a micro-flame or electrically. Immediately above the distilling bulb is a small tower, the height of which will depend to some extent on the boiling range of the liquids to be distilled. This tower is provided with several thin walled, bulbous internal projections made by sucking in the

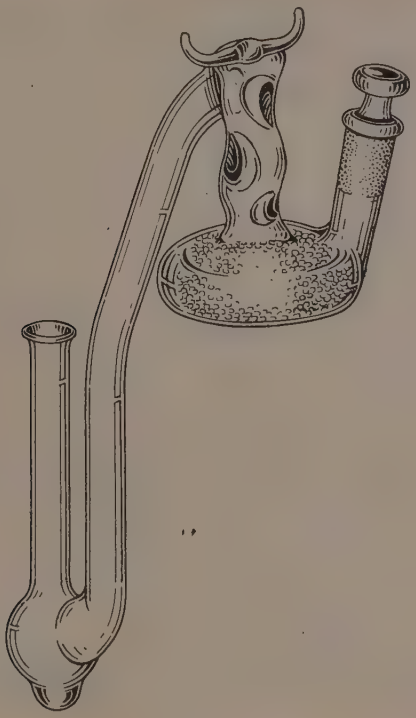


Fig. 7

heated wall. These act as baffles to arrest accidental spray, serve to reduce unnecessary volume and by their cooling action and increased surface produce a slight fractionating effect. The vapors are led off from the top of this tower through a side tube connecting with the receiving reservoir which is surrounded by water, ice or suitable cooling mixture.

The accompanying illustrations, Figures 7 & 8, show most of

the details and the relative sizes of the parts. A convenient supporting stand is also shown. The apparatus is held on the heating block by small helical springs which stretch between hooks on the circumference of the block and glass horns welded to a solid knob at the top of the tower.

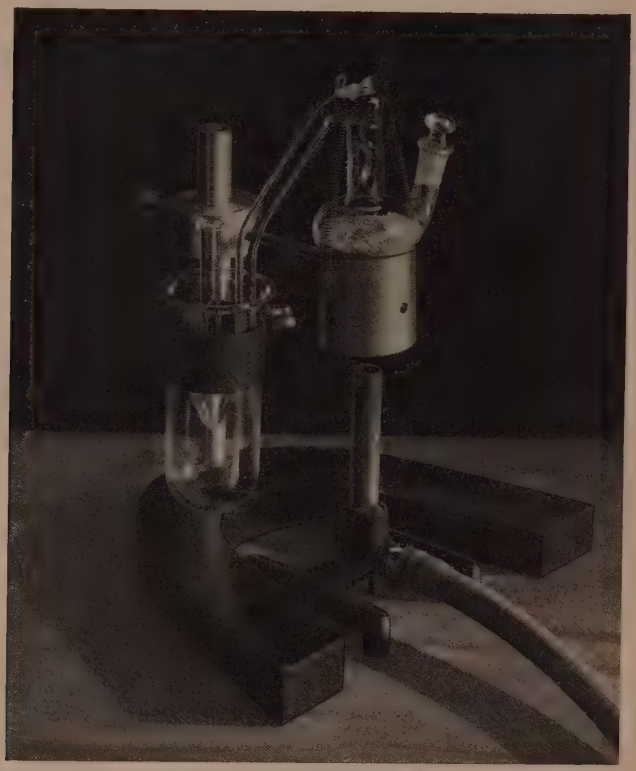


Fig. 8

The sample is introduced through a stoppered tube which enters at the side of the bulb. A layer of 10-mesh Ottawa sand serves to absorb the liquid. The distillate is most conveniently removed from the conical receiving bulb by means of a capillary pipette or siphon. The shape of the reservoir makes it possible to withdraw practically all of the liquid even though only one or two drops are distilled.

IX. A Micro Filtration Apparatus.

By

Herman Yagoda.

Columbia University, New York City.

(Eingelangt am 20. April 1935.)

The micro filtering apparatus described in figures 1 and 2 operates on the same principle as the Büchner funnel. It differs in construction from the regulation large size funnel in that the cup and stem are connected by a ground joint and that the filter paper is supported by the upper surface of the stem, rather than by a separate platform with a multitude of perforations.

Filter paper disks for the micro-filter are made by boring through several folds of paper with a sharp edged tube having the same diameter as the flat surface of the stem. By selecting paper of the proper porosity, the minute circular disks will retain fine precipitates and permit a fair rate of filtration.

The filter is useful in concentrating traces of a precipitate that are dispersed in a large volume of liquid into a small area in order to facilitate its identification. This is accomplished by passing the turbid liquid through the filter with the aid of a pipette. The insoluble matter tends to deposite in the center of the filter disk over an area the size of the stem bore which approximates 1 mm. in diameter. When the precipitate is present in appreciable quantity it can be transferred from the filter disk to a slide and examined under the microscope. If the quantity deposited is so small as to render its removal from the disk difficult, then the nature of the substance can be established by the application of micro droplets of suitable reagents directly on the filter disk in the fashion of

the well known „Tüpfelreaktionen" developed by FEIGL. As an example of the advantage of the presented technique the detection of iron in tap water is cited. A 5 cc. sample of tap water was rendered faintly ammoniacal by the addition of 0,1 cc. of 16 m NH_4OH and the solution was digested in a tube for half an hour on a water bath. On filtration through the funnel, mounted as in figure 1, the disk acquired a brownish tint, which became coloured blue when moistened with droplets of 3 m HCl and 1% $K_4Fe(CN)_6$ by use of a platinum hook. A simultaneous blank run on distilled

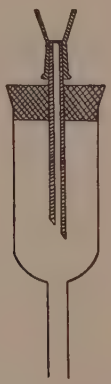


Fig. 1.

water gave no reaction for iron. To determine whether this technique was more sensitive than the direct application of the reagents to the waters, tests were made on 5 cc. portions of tap and distilled water by acidification and addition of equal volumes of potassium ferrocyanide solution. Neither sample of water acquired a discernable blue tint.

The apparatus is also serviceable in the fractional crystallization of organic material where small samples are purified prior to the determination of their physical constants. The crystals can be washed with a small volume of solvent and dried by air suction; the filtrate is caught in a vessel suitable for the subsequent

operations, as shown in figure 2, thereby avoiding unnecessary loss in transfer.

This type of micro-filter can also be attached to pipettes for use in transferring samples of solution that must be free from excess solute to the apparatus used for measuring its concentration (see figure 3). This construction is more serviceable than

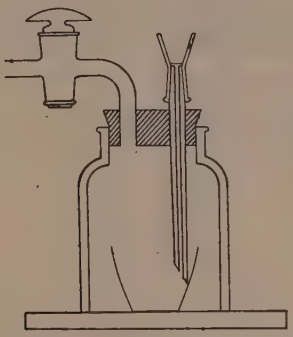


Fig. 2.

the commonly used contrivance consisting of a cotton plug in a glass tube attached to the end of the pipette with the aid of some rubber tubing, as the disk filter prevents the passage of finely divided particles and offers a lesser opportunity for adsorption in

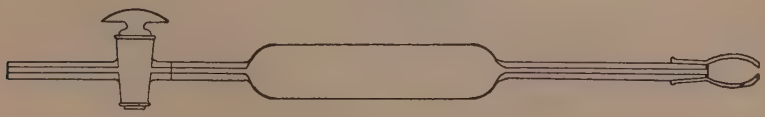


Fig. 3.

the filtering medium. The application of suction forces the filter paper against the tip of the pipette forming a tight seal through which the excess solute cannot pass. In filling, the liquid is drawn slightly beyond the point of calibration, so that on adjusting the level to the mark the excess solution washes the tip free

from any insoluble matter that may adhere after the cup and filter paper are removed.

The micro filter funnels are conveniently made from discarded SPRENGEL type pyknometers that come fitted with small ground glass bulbs to prevent evaporation of the liquid from the instrument. To make the cup of the micro filter, the bottom of one of the bulbs is ground off on wetted emery cloth until an opening of 7—8 mm. diameter is formed. When the cup is used in conjunction with a pipette a smaller opening of about 1 mm. orifice is ample. The body of the pipette, including the filter stem, is also made from the SPRENGEL pyknometer by straightening out the bends in a flame and sealing on a stopcock.

X. An improved Screw Plunger for use with Mercury Piston Micro Burettes.

By

S. J. Folley and E. A. Rowsell,

National Institute for Research in Dairying, University of Reading, Reading, England.

(Eingelangt am 23. Mai 1935.)

Metallic screw plungers are often used in certain types of mercury piston micro burette for displacing mercury. They also frequently find employment for enabling fine adjustment of thermo-

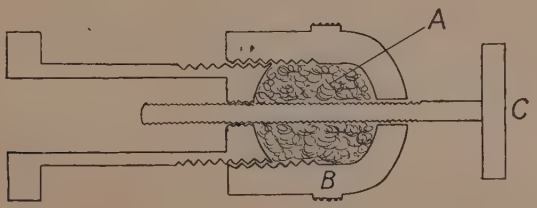


Fig. 1.

stat regulators. Unfortunately, leakage of mercury along the thread of the screw is a drawback commonly associated with such devices.

The screw plunger illustrated in section in Figure 1 is entirely free from this defect. It is made throughout of brass and is provided with a gland tightly packed with cotton wool (A). The

cotton wool should be lightly charged with oil. When the gland is properly packed and the cap B is screwed down tight, no trace of mercury passes outwards along the thread of the screw plunger C, though the latter will screw easily into the barrel.

The barrel is designed to fit accurately over the outside of a glass tube, to which it should be cemented with De Khotinsky cement. If the cementing is carefully done a tight joint is obtained.

XI. Hydrierungsapparat für kleine Substanzmengen.

Von

J. Erdös,

Budapest.

(Eingelangt am 1. Juli 1935.)

Bei Versuchen, für die zu katalytischen Hydrierungen nur wenige Zentigramme oder einige Kubikzentimeter zur Verfügung

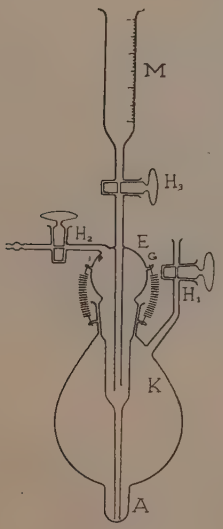


Abb. 1.

stehen, ist die Frage, ob die Substanz Wasserstoff aufgenommen hat und zugleich die Messung des verbrauchten Gases von großer Wichtigkeit. Da die Lösung des Katalysators relativ viel Wasserstoff adsorbiert, können wir z. B. mit der Liebig'schen Ente nicht

unmittelbar das Gasvolumen bestimmen. Ich habe deshalb ein einfaches Gerät konstruiert, womit man die Wasserstoffaufnahme bequem ermitteln kann. Der Kolben „K" (Fassungsraum etwa 50 ccm) hat am Grunde eine Ausbuchtung „A" von ca. 1 ccm. „H_1" ist ein Entlüftungshahn. Im Halse des Kolbens ist mit Schliff die Einleitungsröhre „E" befestigt; diese geht in eine Kapillarröhre über, welche 1—2 mm vom Tiefpunkt endet. Der Hahn „H_2" dient zum Einleiten des Wasserstoffes. Der Meßzylinder „M" —

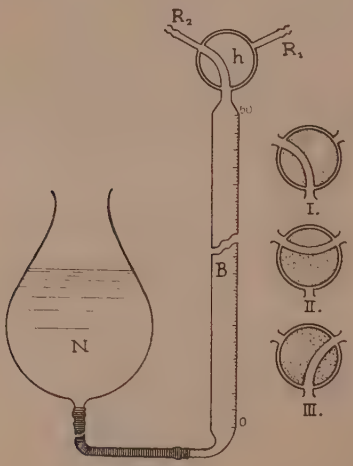


Abb. 2.

durch Hahn „H_3" verschließbar — ist in „E" eingeschmolzen, und endet in einer engen Glasröhre einige mm über der Stelle, an der das Einleitungsrohr „E" in das Kapillarrohr übergeht. Der Kolben wird mit dem Einleitungsrohr durch die Glasdorne „G" und Drahtspiralen fest zusammengehalten. — Das Hydrierungsgefäß verbinden wir mit der Bürette „B" (Abb. 2) durch „R_1" mit Vakuumschlauch. Durch „R_2" steht die Bürette mit der Wasserstoffbombe — Reduzierventil dazwischengeschaltet — oder Entwicklungsapparat in Verbindung. „h" ist ein Hahn mit einer Kurvenbohrung, so daß wir abwechselnd Verbindungen zwischen Wasserstoff-Bürette (Stellung I), Wasserstoff-Hydrierungsgefäß (Stel-

lung II) und Bürette-Hydrierungsgefäß (Stellung III) herstellen können. Die Bürette faßt 50 ccm, „N“ ist ein Niveaugefäß.

Die Hydrierung gestaltet sich folgendermaßen: Die Einleitungsröhre „E“ wird aus den Kolben herausgenommen, und in „A“ die entsprechende Menge der Katalysatorlösung hineinpipettiert. Nachher befestigen wir im Schliff die Einleitungsröhre, öffnen „H_1“ und „H_2“, verdrängen die Luft mit Wasserstoff (aus der Bombe,

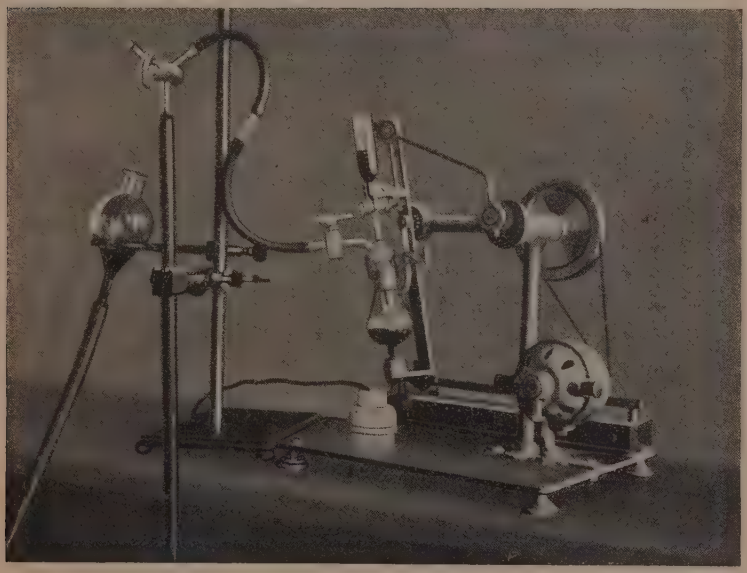


Abb. 3.

Kipp'schem Apparate, oder dergl.) bei Bürettenhahnstellung II. Wir öffnen danach auch „H_3“ auf einige Sekunden, schließen diesen Hahn, und füllen in „M“ die Lösung oder Suspension des hydrogenisierenden Stoffes. — Die Bürette wird noch vor dieser Operation mit Wasserstoff gefüllt. (Bürette bis Mündung von „R_2“ mit Wasser oder Quecksilber gefüllt, Hahn in Stellung I, Reduzierventil — oder Hahn des Entwicklungsapparates — geöffnet und nachher mit „R_2“ durch den am Ventil befestigten Vakuumschlauch verbunden. Mit dem Wasserstoffstrom verdrängen wir die

Sperrflüssigkeit aus der Bürette bis etwa zur Marke 5—15 ccm nach „N", der Gasstrom wird abgestellt und den Hahn drehen wir in Stellung III.) Dadurch wird eine praktisch luftfreie Verbindung zwischen Gasbürette und Hydrierungsgefäß hergestellt. Nun saugen wir durch Senken des Niveaugefäßes die Flüssigkeit — 2—18 ccm — aus „M" in „K" (hierbei dürfen keine Luftbläschen in das Gefäß gelangen!) und spülen zweimal mit je 0,5—1,0 ccm Lösungsmittel nach. Das Gasniveau wird in „B" eingestellt, notiert und die Schüttelvorrichtung in Tätigkeit gesetzt. Durch Heben von „N" entsteht in „K" ein geringer Überdruck und wir können nun den Gang der Hydrierung verfolgen. — Soferne der Inhalt der Bürette nicht genügen sollte, kann die Füllung, wie dies bei der ersten Füllung geschieht, ohne Lufteindrang einfach bewerkstelligt werden.

Eine Schüttelvorrichtung mit Motor und Hydrierungsgefäß zusammengestellt ist in Abb. 3 veranschaulicht. Den Kolben können wir in einem darunter gestellten Gefäß eintauchen, welches mit Wasser gefüllt und zweckmäßig elektrisch erwärmt wird, so daß wir auch bei höherer Temperatur arbeiten können. Das Bad kann vorteilhaft durch einen mit elektrischer Heizspirale erhitzten Asbestmantel ersetzt werden.

XII. Einfache hahnlose Mikrobürette.[1]

Von

Karl Schwarz.

Aus dem I. Chemischen Universitätslaboratorium, Wien.

(Eingelangt am 1. Juli 1935.)

Vor einiger Zeit habe ich in dieser Zeitschrift[2] eine einfache hahnlose Mikrobürette beschrieben. Inzwischen wurden in gemeinsamer Arbeit mit der Firma Paul Haack einige Verbesserungen ausgearbeitet und die Bürette hat die aus der Abbildung ersichtliche gefällige Form angenommen. Das einfache Prinzip wurde dabei beibehalten.

Einerseits, um durch eventuelles Abbrechen der feinen Spitze in der weiteren Arbeit nicht behindert zu sein, andererseits, um mit verschiedenen feinen Spitzen arbeiten zu können, wurde in dem absteigenden Schenkel der Bürette ein Verbindungsschliff, zu welchem mehrere Spitzen passen, angebracht. Bei einem etwaigen Bruch braucht dann nur die Spitze ausgewechselt werden. Im allgemeinen wird der Schliff leicht eingefettet; unbedingt nötig ist das aber nicht, und es genügt, den Schliff mit der Titrationsflüssigkeit zu benetzen.

Bei Nichtgebrauch der Bürette ist es zweckmäßig, die Schliffspitze gereinigt und getrocknet oder unter destilliertem Wasser aufzubewahren, damit ein Verkrusten der feinen Spitze vermieden wird. Wenn einmal die Spitze verstopft ist, gelingt es meist durch Ansaugen mit der Wasserstrahlpumpe, diese wieder in Ordnung zu bringen. Hilft auch das nicht mehr, so muß man ein Stück der Spitze opfern und etwa 1 bis 2 mm mit dem Glasmesser abschneiden, was dann sicher zum Ziel führt.

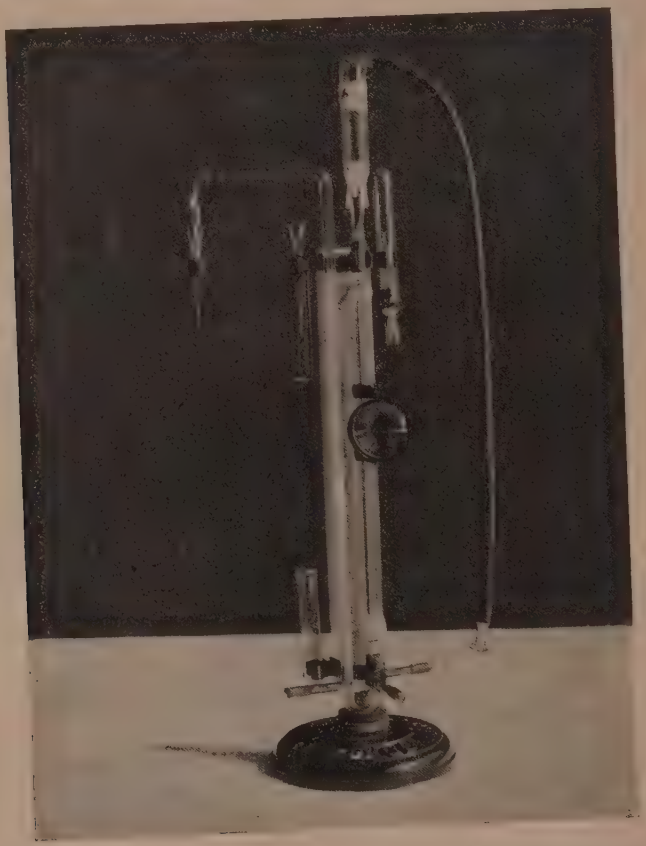
---

[1] Gesetzlich geschützt.

[2] Mikrochemie **13**, 1, (1933).

Die Ringteilung der Bürette ist durch einen darüber geschmolzenen Schutzmantel gegen Verwischen geschützt.

Eine leicht auf dem Meßrohr verschiebbare Ableselupe gestattet bequemes Ablesen der Teilung. Es können an den in Kubikmilli-



meter geteilten Büretten noch gut die Zehntelkubikmillimeter geschätzt werden.

Ein stabiles, für zwei Büretten verwendbares Stativ mit einem unten verstellbaren Ring ermöglicht die rasche Einstellung der Tauchhöhe; die an dem Stativ angebrachten Federklemmen gestatten ein rasches Auswechseln bzw. Abnehmen der Büretten.

Die Füllung der Bürette geschieht am bequemsten in folgender Weise: Die Titerflüssigkeit wird in ein geeignetes kleines Bechergläschen oder Kölbchen eingefüllt und am besten mit Hilfe eines kleinen, verstellbaren Tischchens so unter der Bürettenspitze angebracht, daß sich der Flüssigkeitsspiegel wenige Millimeter unter der Spitze befindet. Drückt man jetzt auf den Taster, so taucht die Spitze in die Flüssigkeit. Zunächst beschleunigt man durch gelindes Ansaugen das Füllen der Bürette und hört mit dem Ansaugen auf, bevor die Flüssigkeit die Nullmarke erreicht hat. Infolge Oberflächenspannung und Heberwirkung steigt die Flüssigkeit jedoch noch weiter, und in dem Augenblick, in dem die Titerlösung die Nullmarke erreicht hat, braucht der Taster nur schnell ausgelassen werden und der Zustrom der Lösung ist sofort unterbrochen; die Bürette ist dann bis zur Nullmarke gefüllt.

Die Firma Paul Haack, Wien, liefert derzeit diese Mikrobüretten in 3 Größen, und zwar:

Gesamtinhalt	0,1 ccm	Einteilung in	0,001 ccm
„	0,2 ccm	„ „	0,001 ccm
„	0,5 ccm	„ „	0,002 ccm

XIII. Beiträge zur Mikroanalyse nach Pregl.

Von

Josef Unterzaucher.

Aus dem Mikrolaboratorium des org.-chem. Institutes an der Technischen Hochschule München.

(Eingelangt am 16. Juli 1935.)

A. Ein Absperrhahn an der Mariotte*'schen Flasche.*

Die zu Beginn einer jeden Kohlenwasserstoffbestimmung durchzuführende Neueinstellung des Hebels an der Mariotte'schen Flasche, der zwecks Vermeidung des Wasserauslaufes während der Wägung der Absorptionsapparate hochgestellt wird, läßt sich auf eine sehr einfache und zugleich Mühe sparende Weise ausschalten.

Durch Anbringung eines Hahnes (a) am Zuleitungsrohre der Mariotte'schen Flasche, der durch Absperrung das Einsaugen von Luft und das damit verbundene Austreten des Wassers bei gesenktem Hebel verhindert, ist man in die Möglichkeit versetzt, den auf die Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse eingestellten Hebel in seiner Lage für die Dauer einer Füllung der Absorptionsapparate unverändert zu belassen.

Man hat demnach bei Beendigung einer Analyse unmittelbar vor Abnahme der Absorptionsapparate nur notwendig, den Hahn am Zuleitungsrohr zu schließen, um bei Fortsetzung der Arbeit nach Anschluß der erwähnten Apparate durch einfaches Wiederöffnen desselben die gleichen Bedingungen der Druck- und Geschwindigkeitsverhältnisse als vorher hergestellt zu haben.

Diese Anordnung hat sich bei uns durch eine Reihe von Jahren bestens bewährt und auch in anderen Laboratorien Aufnahme und Anklang gefunden.

B. Eine neue Methode zum Öffnen von Cariusröhren.

Die beim Öffnen der Cariusröhren durch Absprengen immer vorhandene Gefahr der Verunreinigung des Niederschlages durch Glassplitter wird vollkommen vermieden durch ein neues und elegantes Verfahren, das von meinem ehemaligen Laboranten Paul Röscheisen gefunden und in die Praxis eingeführt wurde. Dasselbe besteht im Aufschmelzen und Abschneiden der Cariusröhren mittels einer Sauerstoff-Leuchtgasflamme, und stellt sich folgendermaßen dar:

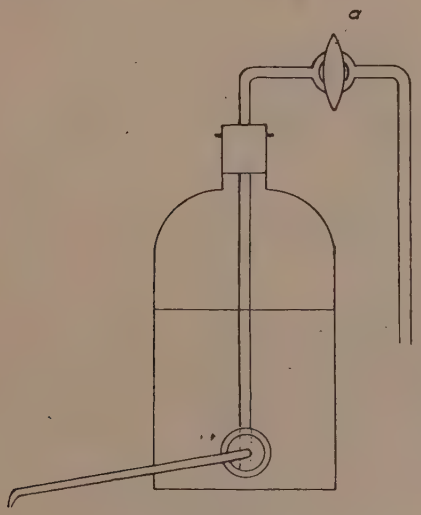


Abb. 1.
Mariotte'sche Flasche mit Absperrhahn.

Die abgekühlten, noch im Ofen befindlichen Cariusröhren werden zunächst zwecks Abblasens des Druckes in der üblichen Weise durch Erweichung des äußersten Kapillarenendes mittels kräftiger Bunsenflamme geöffnet und hernach durch einfaches Zusammenlaufenlassen in einer Sauerstoff-Leuchtgasflamme an derselben Stelle wieder geschlossen.

Nun macht man sich das Gebläse zurecht, indem man in der Leuchtgasflamme durch entsprechende Sauerstoffzufuhr eine 2—3 cm lange Sauerstoffstichflamme erzeugt. Das zu öffnende

Cariusrohr wird nun in einer Entfernung von 3—4 cm vom Gebläse unter beständigem Drehen in der die Sauerstoffstichflamme umgebenden Leuchtgasflamme erwärmt, wobei man die Berührung mit der ersteren zunächst vermeidet. Hat man genügend vorgewärmt, dann bringt man das Rohr in tangentiale Berührung mit dem blauen Kegel der Sauerstoff-Flamme. Nach einigen Umdrehungen, wobei man etwas weiter in die Sauerstoff-Flamme gehen kann, kommt es alsbald zu einer ringförmig um das Rohr führen-

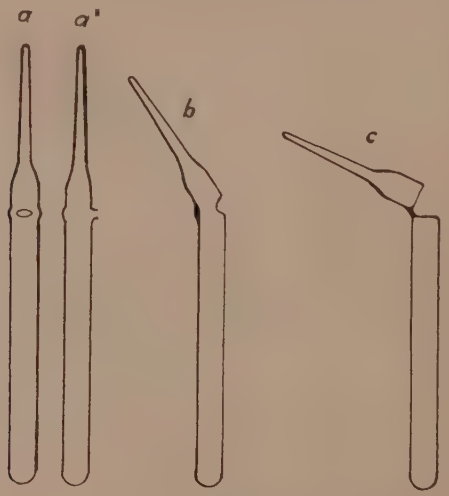


Abb. 2.
Aufschmelzen von Mikrobombenröhren.

den Erweichung des Glases. Nun hält man mit dem Drehen inne und erhitzt an einer Stelle des erweichten Ringes mit direkt darauf gerichteter Stichflamme, bis der durch die Erwärmung entstandene Innendruck die Rohrwandung unter Knall und Bildung einer ovalen Öffnung durchbrochen hat, wie aus der Zeichnung in Abb. 2 (a von vorne, a' von der Seite) zu ersehen ist.

Die Sauerstoffstichflamme richtet man nun auf das seitliche Ende der ovalen Öffnung und dreht das Rohr unter gleichzeitigem Biegen nach rückwärts in dem Maße, als das Glas zum Erweichen und Einreißen kommt (b), so daß die seitliche Erweiterung der

ovalen Öffnung wie ein Schnitt um das ganze Rohr geführt wird (c).

Ein Explodieren oder Springen der Rohre ist hierbei nicht zu befürchten, jedoch ist die Benützung einer dunklen Brille wegen des beim Schneiden mit der Sauerstoffstichflamme auftretenden grellen Lichtes dringend geboten.

Das Verfahren besitzt neben dem oben erwähnten Vorteil noch den Vorzug der leichten Durchführbarkeit und bedeutenden Zeitersparnis.

XIV. Ein Hochvakuum-Mikroexsikkator[1].

Von

Josef Unterzaucher.

Aus dem Mikrolaboratorium des org.-chem. Instituts an der Tech. Hochschule München.

(Eingelangt am 16. Juli 1935.)

Bei der Analyse schwer zu trocknender und hygroskopischer Substanzen begegnet der Mikroanalytiker zuweilen erheblichen Schwierigkeiten. Diese bestehen einerseits in der durch den Mikromaßstab gegebenen Verfeinerung, andrerseits in der Ermangelung eines geeigneten Apparates, den hierbei auftretenden ungünstigen Auswirkungen mit Erfolg zu begegnen.

Um richtige Analysenwerte zu erhalten, ist es notwendig, die Analysensubstanz von anhaftendem Lösungsmittel, bzw. Feuchtigkeit vollkommen zu befreien, d. h. zur Gewichtskonstanz zu trocknen. Der von F. Pregl[2] angegebene Mikroexsikkator reicht in vielen Fällen hiefür aus. Der Umstand jedoch, daß die getrocknete Substanz bei der Übertragung aus dem Mikroexsikkator in den Wägebehälter wieder an die feuchte Atmosphäre gelangt, sowie die Unmöglichkeit, Hochvakuum anzuwenden und für beliebig

[1] D. R. G. M. Der Apparat wird hergestellt von der Glasbläserei W. Neumann, München, NW 2, Theresienstr. 78.

[2] Quantitative organische Mikroanalyse, 3. Auflage, Berlin 1930, S. 73 und 74.

lange Zeit zu halten, bringen es mit sich, daß man damit nicht in allen Fällen sein Auslangen findet. Das von A. STOLL und E. WIEDEMANN[3] ausgearbeitete Verfahren zur Mikroanalyse hygroskopischer Substanzen stellt eine Weiterentwicklung dar, doch hat der verwendete Apparat infolge der geringen Stabilität den Nachteil der Unhandlichkeit.

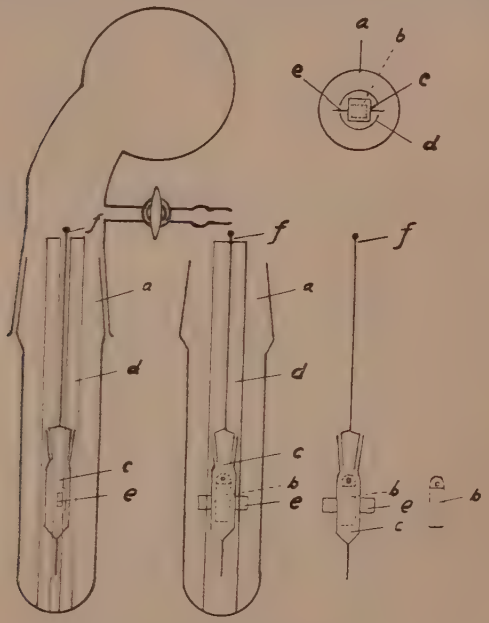


Abb. 1.
Hochvakuum-Mikroexsikkator.

Die häufige Beschäftigung mit schwer zu trocknenden und äußerst hygroskopischen Substanzen veranlaßte den Verfasser, einen Apparat zu konstruieren, dem die Mängel der erwähnten Apparate nicht anhaften. Der neue Hochvakuum-Mikroexsikkator ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben und stellt einen an sich bekannten Revolverexsikkator (a) dar. In diesem wird die im Schiffchen (b) befindliche Substanz unter Anwendung von Hoch-

[3] Helvetica Chimica Acta **16**, 200 und 201.

vakuum und erhöhter Temperatur im Wägebehälter (c) selbst getrocknet. Dieser Wägebehälter ist im Querschnitt kubisch und gleitet in einer im Exsikkator eingesetzten Vorrichtung (d) mittels zweier angesetzter Flügel (e), so daß derselbe mit dem Schiffchen in horizontaler Lage verbleibt und bei der Entnahme nicht mit dem Schliffett des Exsikkators in Berührung kommen kann. Um die Substanz nach der Trocknung nicht an die feuchte Atmosphäre zu bringen, ist der Stopfen an dem Wägebehälter mit einem über die Gleitvorrichtung hinausragenden Schaft (f) versehen, der das Schließen des Wägebehälters im Exsikkatorrohr ermöglicht. An der für den Wägebehälter bestimmten Stelle der Gleitvorrichtung sind für die Flügel passende Vertiefungen angebracht, die beim Neigen des Exsikkators das Gleiten verhindern. Der Wägebehälter und Exsikkator sind mit Schraubenschliffen versehen, die von der Firma W. K. Heinz, Stützerbach, hergestellt werden. Das Öffnen und Schließen des Wägebehälters geschieht durch Heraus- bzw. Hineindrehen des Schliffkernes.

Die Handhabung des Apparates gestaltet sich demnach in der folgenden einfachen Weise:

Der verschlossene Wägebehälter und das Schiffchen werden stets zusammen gewogen, wobei man streng darauf zu achten hat, daß die endgültige Ablesung, insbesondere nach der Entnahme aus dem Exsikkator, nicht früher erfolgen darf, bis sich die Wägeobjekte den Verhältnissen in der Waage vollkommen angepaßt haben, was die erreichte Konstanz des Gewichtes zu erkennen gibt, die sich nach ca. 15 Minuten einstellt. Nach jeder Wägung ist der Nullpunkt der Waage zu bestimmen, um die während der Trocknungszeit durch eine etwaige Verschiebung desselben entstehenden Fehler auszuschalten. Mittels des langen Stopfenschaftes des Wägebehälters bringt man diesen in den Exsikkator und schiebt ihn so weit nach hinten, bis die angesetzten Flügel in den Vertiefungen der Gleitvorrichtung sitzen. Dann öffnet man den Wägebehälter und läßt den Stopfen in der Gleitvorrichtung liegen. Nach Aufsetzen der mit frischem Phosphorpentoxyd beschickten Verschlußkappe des Exsikkators legt man Hochvakuum an und bringt, je nach den Erfordernissen der Trocknung, den die Substanz enthaltenden Teil des Exsikkators in die seitliche Bohrung eines regulierbaren Trockenschrankes.

Die Trocknungsdauer hängt natürlich von der Beschaffenheit der Substanz ab. Die Erfahrung hat gezeigt, daß die Erzielung der Gewichtskonstanz in extremen Fällen häufig mehrere Tage und oft Wochen beansprucht; letzteres insbesondere dann, wenn die Trocknung bei niederen Temperaturen durchgeführt werden muß.

Nach erfolgter Trocknung und Abkühlung läßt man zwecks Aufhebung des Vakuums durch ein mit Phosphorpentoxyd auf Bimsstein gefülltes, am anderen Ende mit einer feinen Kapillare versehenes Rohr trockene Luft einströmen. Hierauf wird der Exsikkator geöffnet, der Wägebehälter an Ort und Stelle verschlossen, aus dem Exsikkator genommen und zur Wägung gebracht. Das Anfassen des Wägebehälters geschieht entweder mit Rehleder oder mit frisch gewaschenen, trockenen Fingern.

Die Vorteile des Apparates bestehen darin, daß er es gestattet, Analysensubstanzen von Körpern, die sich durch starke Hygroskopizität und äußerst hartnäckiges Festhalten des Lösungsmittels auszeichnen, unter Anwendung von Hochvakuum und erhöhter Temperatur beliebig lange der Trocknung zu unterwerfen und unter Vermeidung der Berührung mit der feuchten Zimmerluft zur Gewichtskonstanz zu bringen. Infolge seiner Einfachheit und großen Stabilität gewährleistet der Exsikkator ein äußerst zuverlässiges und bequemes Arbeiten.

Der hier beschriebene Hochvakuum-Mikroexsikkator hat sich in unserem Betriebe und anderwärts bei einer ganzen Reihe von Substanzen mit oben erwähnten Eigenschaften, deren Analyse mit Hilfe der bisherigen Apparate nur mangelhaft oder gar nicht gelang, ausgezeichnet bewährt, weshalb wir denselben für alle derartigen und ähnlichen Arbeiten ausschließlich in Verwendung haben.

AUSBILDUNG FÜR MIKROCHEMISCHE ARBEITEN

An nachstehenden Hochschulen besteht unter der Leitung von Professoren, Dozenten und Assistenten die Möglichkeit eines Unterrichtes, bezw. einer Information für mikrochemische Spezialgebiete.

ÖSTERREICH:

GRAZ:

Institut für anorganische und physikalische Chemie an der Technischen Hochschule (ehemals Institut Hofrat Prof. Dr. F. EMICH).
Prof. Dr. A. DADIEU (*wird später ankündigen*).

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.
Prof. Dr. H. LIEB im Vereine mit den Assistenten Dr. A. SOLTYS, Dr. A. VERDINO und Dr. E. SCHADENDORFF: *Mikrochemisches Praktikum unter besonderer Berücksichtigung der quantitativen organischen Mikroanalyse nach P r e g l, Tag und Stunde nach Vereinbarung.* Inskription nur mit schriftlicher Zustimmung des Institutsvorstandes.) Lab.-Taxe 40 Schilling. 2—3mal jährlich.

Institut für pharmazeutische Chemie der Universität.
Prof. Dr. A. ZINKE: *Mikrochemische Kurse* (in den Osterferien und im Monat September auch *Ferialkurse*).

Institut für Biochemie und Mikrobiologie.
Prof. Dr. F. FUHRMANN *(wird später ankündigen).*
Privatdozent Dr. J. DONAU *(wird später ankündigen).*

INNSBRUCK:

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. L. KOFLER, Privatdozent Dr. R. FISCHER, Dr. A. KOFLER: *Mikroskopisch-mikrochemische Methoden.*

WIEN:

Institut für medizinische Chemie der Universität.
Privatdozent Dr. A. FRIEDRICH: *Sämtliche Methoden der quantitativen organischen Mikroanalyse.*

Pharmakognostisches Institut der Universität.
Prof. Dr. A. MAYRHOFER: *Mikrochemie der Gifte.*
Dr. L. FUCHS und Dr. O. DAFERT: *Arzneimitteluntersuchung.*

II. Chemisches Universitätsinstitut.
Privatdozent Dr. F. FEIGL: *Anorg. und organische Tüpfelanalyse.*

Analytisches Universitätslaboratorium (Prof. A. Franke). Dr. FRIEDRICH HECHT: *Kurse über anorganische quantitative Mikroanalyse (vorwiegend Gewichtsanalyse, auch von Legierungen und Mineralien):*

a) für Studierende als einmal wöchentlich ganztägiges Praktikum (nur gegen Nachweis der entsprechenden Vorbildung und vorhergehende Anmeldung beim Institutsvorstand);
b) Einführungs- und Fortbildungskurse; Umfang und Bedingungen nach persönlicher Übereinkunft. Anmeldungen wie oben.

Institut für anorganische und chemische Technologie der Technischen Hochschule.

Privatdozent Dr. techn. Ing. M. NIESSNER: *Mikrochemische Metalluntersuchungen.*

Hochschule für Welthandel.

Privatdozent Dr. E. GRÜNSTEIDL: *Mikromethodik der Warenprüfung einschließlich der Fluoreszenzanalyse und Fluoreszenzmikroskopie.* Wien, XIX., Greinergasse 41, II/9.

DEUTSCHES REICH:

LEIPZIG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Prof. Dr. C. WEYGAND und Dr. HENNIG: *Organisch-mikrochemisches Praktikum.* Wöchentlich 4 Stunden. Nichtstudenten können gleichfalls solche Kurse mitnehmen, nach Anmeldung eventuell in einem mehrwöchigen ganztägigen Ferienpraktikum.

SCHWEIZ:

BERN:

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. L. ROSENTHALER: *Mikrochemische Übungen zur pharmazeutischen und gerichtlichen Analyse.* Wöchentlich 2 Stunden.

TSCHECHOSLOWAKEI:

BRNO (BRÜNN):

Analytisches Institut der naturwissenschaftlichen Fakultät der Masaryk-Universität.

Prof. Dr. J. V. DUBSKÝ und Privatdozent Dr. A. OKÁČ: *Vorlesungen über die Anwendung organischer Reagenzien in der Makro- und Mikro-Analyse; Tüpfelanalyse; Mikroelektro- und Mikrogas-Analyse. Einzelne Methoden der qualitativen und quantitativen anorganischen und organischen Mikroanalyse.*

PRAG:

Chemisches Laboratorium der Universität.

Privatdozent Dr. K. HELLER: *Anorganisches mikrochemisches Praktikum.*
Privatdozent Dr. H. RAUDNITZ: *Organische Mikroanalyse.*

Medizinisch-chemisches Institut der Universität.

Prof. Dr. Z. STARY: *Biologische und medizinisch-chemische Mikromethoden.*

NEW YORK:

Universität New York, Washington Square College und Graduate School.

Unterricht in der organischen Mikroanalyse:

Einführung der organischen Mikroanalyse an der Universität New York, Washington Square College, New York City: September 1925.
Offizieller Pflichtgegenstand (Graduate Kurs No. 202) für Vorgeschrittene am Washington Square College und Graduate School der Universität New York, New York City: Seit September 1928.
Anzahl der Studenten: etwa 20 jedes Jahr.
Leiter des organisch-mikroskopischen Unterrichtes: Prof. Dr. J. B. NIEDERL, Dr. H. K. ALBER und Assistenten.

Anorganische Mikroanalyse (Undergraduate): Offizieller Kurs Nr. 44 am Washington Square College der New York University. Eine Vorlesungsstunde und 5 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch ein Semester. Teilnehmerzahl durchschnittlich 30 Studenten. Unter der Leitung von Assistant Prof. Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER und Assistenten.
Sommerkurs für organische und anorganische Mikroanalyse. Die Kurse finden unter der Leitung der Professoren Dr. J. B. NIEDERL und Dr. A. A. BENEDETTI-PICHLER unter Assistenz von Dr. H. K. ALBER statt.

Fordham-Universität, New York.

Chemisches Institut; Vorstand: Rev. JOSEPH B. MUENZEN, S. J.

Einführung des Unterrichtes in der quantitativen organischen Mikroanalyse (PREGL's Methoden) an der Universität: September 1931.
Der Kurs steht unter der Leitung von Prof. Rev. FRANCIS W. POWER, S. J., umfaßt zwei Nachmittage pro Woche durch das gesamte Studienjahr und wird als Pflichtgegenstand zur Erreichung des „Master's Degree" in organischer und physiologischer Chemie gefordert.

Polytechnic Institute von Brooklyn (N. Y.).

Chemische Mikroskopie. Eine Vorlesungsstunde und 2 Stunden Laboratoriumsübungen pro Woche durch 2 Semester hindurch. Unter der Leitung von Prof. Dr. W. F. WHITMORE und Assistenten.

Sofern analoge Unterrichtmöglichkeit an anderen Orten besteht, ist die Schriftleitung nach diesbezüglicher Verständigung gern bereit, Ankündigungen an gleicher Stelle bekanntzugeben.

BÜCHERSCHAU.

Einführung in die Lehre von den Kolloiden. Herausgegeben von Prof. Dr. H. BECHHOLD. Mit 86 Abbildungen. Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig 1934. Brosch. RM 9,—, geb. RM 10,—.

Das Buch ist aus einem Kolloid-Kurs hervorgegangen, der im Institut für Kolloidforschung, Frankfurt a. M., im Jahre 1932 gehalten wurde. Die Vorträge, die über die Themen: „Was sind Kolloide?" (H. BECHHOLD-Frankfurt a. M., S. 1—7), „Die Herstellung von kolloiden Systemen" (R. SCHWARZ-Königsberg i. Pr., S. 7—16), „Die Kolloidteilchen als physikalische Molekeln" (L. HOCK-Gießen, S. 16—35), „Grenzflächen und Grenzflächenvorgänge" (E. HEYMANN-London, S. 35—55), „Sole, Gele, Koagele unter wesentlicher Berücksichtigung ihrer nicht elektrischen, nicht optischen Eigenschaften" (L. HOCK-Gießen, S. 55—80), „Elektrische Eigenschaften kolloider Systeme" (E. HEYMANN-London, S. 80—101), „Optik der Kolloide" (E. A. HAUSER-Wien, S. 113—127) und „Erforschung der Kolloide mit Röntgenstrahlen" (R. BRILL-Heidelberg, S. 127—149) gehalten wurden, sollen zusammengefaßt eine Einführung in die Lehre von den Kolloiden darstellen. Im großen und ganzen wird durch das vorliegende Buch ein leicht verständlicher und ziemlich erschöpfender Überblick über die theoretische Kolloidchemie und -physik gegeben, obwohl die einzelnen Beiträge naturgemäß auf etwas verschiedenem Niveau stehen und der Inhalt der Vorträge nicht immer ganz den Titeln entspricht. So gibt der Artikel von HAUSER nicht einen Überblick über die Optik der Kolloide, sondern eine an sich recht vollständige und klare Übersicht über die zur Erforschung der kolloiden Lösungen angewandten optischen Instrumente (z. B. Ultramikroskop, Trübungsmesser). Der Artikel von BRILL erwähnt zwar natürlich die klassischen Untersuchungen von SCHERRER an kolloidem Gold, behandelt aber nach einer Einführung in die Physik der Röntgenstrahlen nur die Erforschung von Hochpolymeren mit Röntgenstrahlen. Andere Artikel, wie die von HEYMANN über Grenzflächen und Grenzflächenvorgänge und über elektrische Eigenschaften kolloider Systeme stellen eine wirklich gelungene und erschöpfende Übersicht über das im Titel angegebene Gebiet dar.

Bei der immer weiter fortschreitenden Spezialisierung der Naturwissenschaften ist das Buch, das auch den Fernerstehenden, vor allem den Biologen und Medizinern von zweifellosem Wert ist, als eine Bereicherung der Literatur anzusehen. PH. GROSS.

Geschichte der physiologischen Chemie. Von Dr. FRITZ LIEBEN, Privatdozent an der Universität Wien. X und 742 Seiten. Verlag Franz Deuticke, Leipzig und Wien 1935. Preis brosch. RM 20,—, geb. RM 23,—.

Mit vorliegendem, umfangreichem Werk versucht der Autor, eine historische

Darstellung des Grenzgebietes zwischen Chemie und Physiologie zu geben und damit eine Lücke in unserem Schrifttum auszufüllen. Wie im Vorwort betont wird, darf der Leser keine lückenlose Schilderung der Entwicklung und des gegenwärtigen Standes der Biochemie erwarten. Auch wird der Stoff entsprechend der Einstellung des Verfassers mehr vom Standpunkt des Chemikers als von dem des Physiologen und Arztes dargestellt und manche Gebiete, wie physikalisch-chemische und kolloidchemische, werden nur gestreift. Trotzdem muß man dem Autor für die äußerst mühevolle Arbeit, mit welcher er sich über den Kreis von Chemikern, Ärzten und Biologen hinaus an alle Gebildeten wendet, die an den chemischen Vorgängen der lebenden Materie Interesse haben, dankbar sein.

Bei seiner Darstellung hat der Autor zwei völlig verschiedene Wege beschritten. Er teilt den Stoff in zwei Hauptteile. Der erste, kleinere Teil, 95 Seiten umfassend, behandelt die biochemischen Anschauungen und Entdeckungen im wissenschaftlichen Denken vom Altertum bis zum 19. Jahrhundert und ist in 7 Kapitel gegliedert: Altertum und Mittelalter; die Iatrochemie; die Epoche der Phlogistiker; von LAVOISIER bis BERZELIUS; LIEBIG und seine Zeitgenossen in Deutschland; die großen Chemiker Frankreichs im 19. Jahrhundert; die Chemiker im 19. Jahrhundert nach LIEBIG und der Ausbau der chemischen Sprache durch CANIZZARO und KEKULÉ; die physikalischen Chemiker VAN'T HOFF und ARRHENIUS. Dieser Teil bildet also eine kurze Geschichte der Chemie unter Hervorhebung der Leistungen jener Forscher, die für die Entwicklung der Chemie als eigenen Wissenschaftszweiges besonders bedeutungsvoll waren. Die flüssig geschriebene, kurze historische Darstellung wird vielen erwünscht sein.

Im zweiten, weitaus umfangreicheren Teil wählt der Verfasser eine ganz andere Art der Darstellung. Nunmehr behandelt er den Stoff nach Sachgebieten und begründet dies damit, daß die Chemie im letzten Jahrhundert an Umfang unerhört zugenommen habe und daß die Zahl der Forscher so gewaltig angewachsen sei, daß der Wunsch, den Leistungen des Einzelnen gerecht zu werden, hinter dem Bestreben zurücktreten müsse, die Entwicklung des Forschungsgebietes, das sich gerade in dieser Zeitperiode allmählich als selbständige Disziplin von der organischen Chemie loszulösen begann, logisch und verständlich vor dem Leser aufzubauen. In diesem Teil des Werkes liegt demnach eine Art Lehrbuch der physiologischen Chemie vor, das allen biochemisch interessierten Kreisen die Entwicklung der einzelnen Teilgebiete dieser Disziplin bis zur Gegenwart in leicht verständlicher Form aufzeigt. Der Stoff ist in 12 Kapitel gegliedert. Im ersten — Nahrung und Stoffwechsel — war es das Bestreben des Autors, die Entwicklung der Lehre vom gesamten Stoffwechsel von der Ära LIEBIG's bis zur Gegenwart in großen Zügen darzustellen. Gaswechsel und Energieproduktion, die Lehre von der Oxydation der Nährstoffe, stehen dabei im Vordergrunde der Darstellung. Daran angeschlossen ist die Entwicklung der Ernährungswissenschaft und der Vitaminlehre. Nun folgen Kapitel über Fortschritte unserer Kenntnisse in der Muskelchemie und über die Entwicklung der Ansichten über die chemischen Vorgänge bei der Muskeltätigkeit, über das Werden der Gärungschemie. Weitere Abschnitte sind der Chemie des

Blutes, des Blutfarbstoffes, ferner der Entwicklung unserer chemischen und physiologischen Kenntnisse von der Galle und ihrer Bestandteile gewidmet. Überall merkt man das Bestreben des Autors, den Stoff nicht nur vom Standpunkt des Chemikers, sondern auch des Physiologen zu behandeln. Eigentümlicherweise folgt erst jetzt eine ausführliche Darstellung (250 S.) der Geschichte der Chemie und Biochemie der Eiweißkörper, der Kohlehydrate, der Fette und Lipoide und der Nukleinsäuren, sowie des Verhaltens dieser Stoffe im tierischen Organismus. Naturgemäß reiht der Autor an diese Kapitel einen geschichtlichen Überblick über die Chemie des Harnes nebst anderer Exkrete und Körperflüssigkeiten, sowie der anorganischen Bestandteile des Organismus. Den Abschluß bildet eine historische Darstellung unserer Kenntnisse über die Hormone. Quellenangaben nach jedem Abschnitt, sowie ein ausführliches Namens- und Sachverzeichnis erleichtern die Benützung des Buches.

Fast in allen Abschnitten hat der Verfasser versucht, die einzelnen Wissensgebiete von einem einheitlichen Gesichtpunkte aus zu betrachten und zu zeigen, wie von verschiedenen Seiten unternommene Versuche und aufgestellte Hypothesen schließlich zu einer Theorie führen, die allmählich in immer genauere Übereinstimmung mit der Erfahrung gebracht wird. Alle wichtigen Marksteine in der Entwicklung der physiologischen Chemie, die für die weitere Forschung anregend und richtunggebend waren, sind besonders hervorgehoben. Wenn auch das Werk, wie der Autor selbst mehrfach hervorhebt, nicht in jeder Richtung gleich ausführlich abgefaßt ist und manche Fragen und Probleme nur gestreift werden, so verdient es doch in allen biochemisch interessierten Kreisen weiteste Verbreitung, wozu wohl auch der sehr mäßige Preis beitragen wird. H. Lieb.

Medizinisch-chemische Bestimmungsmethoden. Eine Anleitung für Studierende der Medizin und für Laboranten. I. Teil. Darstellung der allgemein gebräuchlichen und der wichtigsten quantitativen Methoden. Von Dr. Karl Hinsberg, Privatdozent an der Universität Berlin, 93 Seiten, 29 Abb. Verlag Julius Springer, Berlin, 1935. Preis brosch. RM 4.80.

Wie schon dem Titel und auch dem Vorwort des Verfassers zu entnehmen ist, bezweckt das in zwei Teilen erscheinende Büchlein, eine kurze Anleitung zum chemischen Arbeiten im Krankenhaus-Laboratorium für Studierende und auch für Laboranten zu geben und nur die gebräuchlichsten und wichtigsten quantitativen Methoden zur Bestimmung von Bestandteilen von Blut und anderen Organflüssigkeiten möglichst einfach darzustellen. Dabei sollten doch auch die theoretischen Grundlagen für ein quantitatives Arbeiten erläutert werden.

Der vorliegende erste Teil ist in zwei Abschnitte gegliedert, in einen allgemeinen und einen speziellen. Der allgemeine Teil enthält kurze Anleitungen über Wägen und Messen (u. a. über die analytische Waage, Niederschlagsbehandlung, über Normallösungen, über jodometrische Säuretitration, Indikatoren), ferner gute Beschreibungen der für das klinische Laboratorium wichtigsten optischen Methoden (einfache und Absolutkolorimetrie, Nephelometrie, Polarisation, Refraktion); schließlich werden die Prinzipien der Gasanalyse erörtert und einige Angaben über das Reinigen von Glassachen, über das Fetten von Schliffen, über Mikrobüretten, über Blutentnahme, sowie über Methoden

zur Entfernung von Eiweiß gemacht. Eine Tabelle über die Eiweißfällungsmittel, die wichtige Angaben über das Mitausfallen anderer Stoffe durch die verschiedenen Fällungsmittel enthält, ist besonders erwähnenswert.

In mehrfacher Hinsicht kann man mit der Behandlung des Stoffes nicht ganz einverstanden sein. Nach Ansicht des Referenten verfehlt z. B. der Abschnitt „Behandlung von analytischen Niederschlägen" in der kurzen Form völlig seinen Zweck und auch das Kapitel „Normallösungen" kann nicht genügen; denn darnach wird der Anfänger kaum imstande sein, sich selbst die Maßflüssigkeiten mit der entsprechenden Sorgfalt und der genügenden Genauigkeit herzustellen. Ob die Darstellung der Prinzipien der Gasanalyse hinreicht, ist ebenfalls fraglich.

Im speziellen Teil, der lokalen Bedürfnissen angepaßt zu sein scheint, sind bewährte quantitative Bestimmungsmethoden der wichtigsten Blut- und Harnbestandteile ebenfalls ziemlich willkürlich ausgewählt. Unter den anorganischen Stoffen wird zunächst die Bestimmung des Calziums im Serum beschrieben. Dann folgt die Titration des Magensaftes, dann die Bestimmung der Gesamtchloride im Harn nach VOLHARD, sowie im Blut nach RUSZNIAK und nach GEYER-ROTSCH; ferner die Bestimmung des Ammoniaks im Harn und Blut und schließlich, ohne deutlichen Abschnitt, die Bestimmung der Alkalireserve im Blut. Unter den organischen Stoffen wird die Hämoglobinbestimmung nach SAHLI beschrieben, dann sehr ausführlich die Bestimmung des Reststickstoffes im Blutfiltrat sowohl nach der Methode von PREGL wie auch nach der Methode des Autors. Nach Beschreibung der Xanthoproteinreaktion im Serum wird die Harnstoffbestimmung nach der Bromlaugenmethode von KOWARSKY behandelt, ferner die Harnsäurebestimmung im Blut und Harn, die Bilirubinbestimmung im Serum, die Blutzuckerbestimmung nach HAGEDORN-JENSEN und die Schnellmethode von CRECELIUS-SEIFERT. Zur Eiweißbestimmung im Harn hätte wohl auch die Methode von ROBERTS-STOLNIKOFF-BRANDBERG erwähnt werden können. Nun folgt die Bestimmung des Cholesterins im Serum, darauf die der Acetonkörper im Blut nach ENGFELD und schließlich, wieder ohne deutlichen Abschnitt, die Diastasebestimmung im Harn nach WOHLGEMUTH. Eine übersichtlichere Einteilung des Stoffes wäre wünschenswert.

Wenn trotz mancher Mängel und obwohl gute Anleitungen ähnlichen Inhalts in größerer Zahl bereits vorliegen, das Büchlein den in Betracht kommenden Kreisen empfohlen werden kann, so aus dem Grunde, weil die Methoden, von denen der Autor für jeden Bestandteil immer nur eine oder höchstens zwei wohlbewährte ausgewählt hat, gut beschrieben und den praktisch-klinischen Bedürfnissen angepaßt sind und weil das Buch handlich und billig ist.

H. LIEB.

Quelques nouvelles Microméthodes pour l'Analyse des Vins par C. ȘUMULEANU et G. GHIMICESCU. **(Einige neue Mikromethoden zur Weinanalyse.)** Aus dem Medizinisch-chemischen Laboratorium in Jassy. Sonderabdruck aus „Annales scientifiques de l'Université de Jassy", T. XXI, fasc. 1—4, p. 303—392.

Die Verfasser verwenden zur Weinanalyse folgende Methoden:

1. Bestimmung der Gesamtacidität des Weines durch Titration mit $^1/_{50}$ n-$Ba(OH)_2$ unter Ausschluß von CO_2 mit Methylrot in einer eigenen Apparatur. Erforderliche Menge 1 cc Wein.

2. Bestimmung der flüchtigen Säuren im Wein durch Destillation mit Wasserdampf im Apparat von PARNASS-WAGNER zur Ammoniakdestillation. In einem Teil der Probe wird die Säure mit $^1/_{50}$ n-$Ba(OH)_2$ titriert, in einem anderen Teil die übergegangene schwefelige Säure mit $^1/_{100}$ n-Jodlösung. Die Differenz ergibt die flüchtigen Säuren. Erforderliche Menge 5 cc Wein.

3. Bestimmung der Milchsäure durch Isolierung von Bariumlaktat, das in 80%igem Alkohol löslich ist. Die alkoholische Lösung wird in einer Platinschale eingedampft, der Rückstand durch Glühen in $BaCO_3$ übergeführt, in $^1/_{50}$ n-H_2SO_4 gelöst und der Säureüberschuß mit $^1/_{50}$ n-$Ba(OH)_2$ ermittelt. Erforderliche Menge 1 cc Wein.

4. Colorimetrische Bestimmung der Äpfelsäure durch Abscheidung des in 70%igem Alkohol unlöslichen Bariummalates und colorimetrische Bestimmung der in Freiheit gesetzten Äpfelsäure mit dem Reagens von PINERUA (Schwefelsaure Lösung von β-Naphthol). Erforderliche Menge 5 cc Wein.

5. Mikrobestimmung der gesamten Weinsäure durch Fällung als Kaliumbitartrat und colorimetrische Bestimmung nach der Methode von F. UNDERHILL (Orangefärbung des Natriummetavanadates). Erforderliche Menge 2 cc Wein.

6. Nitrit-Bestimmung, beruhend auf der Blaufärbung von Nitrit mit Salipyrin in Gegenwart von Eisessig für Mengen von 5—50 mg N_2O_3.

7. Bestimmung von Kalium im Wein durch Abscheidung als Kaliumkobalthexanitrit und Bestimmung des Nitritgehaltes des Niederschlages mit Salipyrin. Erforderliche Menge 25 cc Wein.

8. Colorimetrische Bestimmung des Bitartrates im Wein durch Abscheidung von Kaliumbitartrat mit Alkohol-Äther und colorimetrische Bestimmung der Weinsäure wie unter 5. Erforderliche Menge 2 cc Wein.

9. Bestimmung des Glycerins im Wein durch Oxydation mit Bromwasser. Der Bromüberschuß wird durch Kochen entfernt und nach Zusatz von Brenzkatechinlösung die Violettfärbung colorimetriert. Erforderliche Menge 1 cc Wein.

10. Calzium-Bestimmung im Wein. Entsprechend der Methode von KRAMER-TISDALL wird das Calzium als Oxalat abgeschieden und mit $^1/_{100}$ n-Permanganatlösung titriert. Erforderliche Menge 4 cc Wein.

11. Bestimmung der Borsäure im Wein. Destillation der Borsäure als Borsäuremethylester in einem eigenen Apparat und Titration der Borsäure im Destillat bei Gegenwart von Glycerin mit $^1/_{50}$ n-$Ba(OH)_2$. Erforderliche Menge 50 cc Wein.

12. Bestimmung der schwefeligen Säure durch Destillation im Wasserstoffstrom in einem eigenen Apparat. Auffangen des Destillates in Kalilauge und jodometrische Bestimmung. Erforderliche Menge 5 cc Wein.

13. Asche und Gesamtalkalität. Veraschen des Rückstandes von 10 ccm Wein, Wägung und Titration der Alkalität durch Aufnehmen in $^1/_{50}$ n-H_2SO_4 und Titration des Überschusses mit $^1/_{50}$ n-$Ba(OH)_2$. Erforderliche Menge 10 cc Wein. O. DAFERT.

Die Tüpfelmethode zur qualitativen Analyse der Kationen und Anionen. Mit einem Anhang: Tüpfelcolorimetrie. Von N. A. TANANAJEW. Vierte, wesentlich ergänzte und verbesserte Auflage. 214 S., 8 bunte Tafeln mit Reaktionsbildern. (Volkskommissariat für Schwerindustrie — Wissenschaftlich-technischer Staatsverlag der Ukraine, Charjkow und Kijew (1934). [Russisch.]

Im Gegensatz zu der in den übrigen Ländern immer häufiger angewandten Kombination organischer und anorganischer Reagenzien für den Nachweis von Stoffen in Form von Tüpfelreaktionen werden in diesem Buche bewußt und fast ausschließlich anorganische Reagenzien benutzt. Das rührt daher, daß der Grundstock der von TANANAJEW verwendeten Tüpfelreaktionen aus den „Hungerjahren" stammt, während derer seltenere Reagenzien und ausländische Fachliteratur in Rußland unzugänglich waren. Die ersten diesbezüglichen Arbeiten sind, wie TANANAJEW in der Einleitung zu seinem Buche bemerkt, unabhängig von den grundlegenden Arbeiten F. FEIGL's und dessen Schule entstanden, was auch für die Zusammenfassung dieser Reaktionen zu einem Analysengang gilt. — Die Methoden, insbesondere die Nachweise mehrerer Ionen nebeneinander, zeichnen sich oft durch große Einfachheit aus; viele der Einzelnachweise sind unterdessen im Auslande bekannt geworden. Besondere Berücksichtigung findet der Nachweis von Stoffen durch fraktionierte Fällung auf Filtrierpapier. Bei den meisten älteren Methoden (Nachweisen der häufigeren Kationen) sind aber fast nie Erfassungsgrenzen, vor allem keine Grenzverhältnisse angegeben, was insbesondere den Wert derjenigen Nachweise vermindert, von denen der Verfasser angibt, daß sie irgend ein Ion neben allen übrigen Kationen auffinden lassen. „TANANAJEW baut auf den Methoden, die er als die zuverlässigsten befunden hat, 1. einen systematischen Analysengang auf (mit Anwendung üblicher Trennungsreagenzien), 2. einen abgekürzten Spezialreaktionsgang, beide für Kationen. Die Gruppeneinteilung weicht stark von der üblichen ab. — Unter den Reaktionen auf seltenere Elemente, insbesondere in Gemischen miteinander und mit anderen Kationen, wird man manches finden, das außerhalb Rußlands nicht oder nur durch Referate bekannt ist. — Vieles noch Unveröffentlichte steckt in den Spezialreaktionen auf Anionen, vor allem beim Nachweise von Anionen in Gemischen. Sowohl für die seltenen Kationen als für die Anionen ist ein Spezialreaktionsgang angegeben. — Das Schlußkapitel enthält unter dem Titel „Tüpfelcolorimetrie" die ersten Ergebnisse der jüngsten, größtenteils noch unveröffentlichten Arbeiten von TANANAJEW und SCHAPOWALENKO mit deren Schülern. In diesen Arbeiten wird versucht, den ungefähren Prozentgehalt einer Probesubstanz an ihren Bestandteilen durch Intensitätsvergleich des Tüpfelfleckes einer Probe bekannten Gewichtes mit dem Tüpfelfleck eines Standards von bekanntem Gehalt und Volumen zu bestim-

men. Es wurden bisher Lösungen von Au-, Pt-, Al-, Pb-, Mn-Salzen und Sulfidschwefel untersucht, teils rein, teils neben anderen, z. T. gefärbten Ionen. Die Al- und Fe-Probe wurde auch auf bestimmte technische Produkte (Hochofenschlacke, Zement, andere Silicate usw. angewendet. Gerade dieser Abschnitt wird wohl einer gründlichen Nachprüfung bedürfen. P. HAAS.

Kurze Anleitung zur chemischen Untersuchung von Blut, Serum, Harn, Mageninhalt und Fäces. (2. Auflage.) Von Dr. C. A. ROJAHN, o. Prof. f. pharmazeutische Chemie und Nahrungsmittelchemie der Universität Halle. 96 Seiten. Klein-8°. Deutscher Apotheker-Verlag, G. m. b. H., Berlin 1935. Preis RM 3,60.

Das Büchlein ist dem Bedürfnis entsprungen, für die Studierenden der Pharmazie und für Apotheker bei Fortbildungskursen eine billige und handliche Vorschriftensammlung zu schaffen, welche die für den Apotheker wichtigen und ohne kostspielige Apparaturen ausführbaren Methoden zur Untersuchung von Körperflüssigkeiten enthält. Die vorliegende zweite Auflage hat eine gründliche Neubearbeitung erfahren und enthält nur solche einfache Methoden, die im eigenen Laboratorium ausprobiert wurden. Der Autor, dessen Name schon für eine exakte Darstellung garantiert, setzt bei dem Kreis von Benützern, für die das Büchlein bestimmt ist, mit Recht Vertrautheit mit den verschiedenen analytischen Verfahren, insbesondere mit der Maßanalyse, voraus. Dadurch, sowie auch durch die vielfach schlagwortartige Beschreibung der Methoden gelingt es ihm, den umfangreichen Stoff auf sehr kleinem Raum zusammenzudrängen und ihn dabei doch klar und übersichtlich zu behandeln. Bedauerlicherweise konnte sich der Verfasser nicht entschließen, auch die mikroskopische Untersuchung der Harnsedimente aufzunehmen, weil dadurch nach seiner Ansicht der Raum des Büchleins weit überschritten worden wäre. Ohne eine solche Untersuchung ist jedoch die Harnanalyse, wie der Autor selbst hervorhebt, unvollständig und oft von geringem Wert. Damit ist aber auch das sonst sehr empfehlenswerte Büchlein selbst unvollständig. Es wäre sehr zu wünschen, wenn sich der Verfasser bei einer dritten Auflage doch entschließen könnte, das Kapitel „Harnsedimente" auch zu behandeln. H. LIEB.

Fiches Techniques de Chimie Biologique (Blätter zur Technik der biologischen Chemie). A l'usage des Etudiants et des Laboratoires. Von PAUL FLEURY, Professeur agrégé de la faculté de Pharmacie de Paris. 85 Blätter. Les Editions Véga, Paris 1934. Preis frcs. 30,—. Premier Supplément 1935 (Erste Ergänzung): 32 Blätter. Preis frcs. 12,—.

Das Werk ist für die praktischen Übungen jener Studierenden der Pharmazie in Paris bestimmt, die sich in der medizinisch-chemischen Analyse weiter ausbilden wollen. Der Stoff ist in folgende Abschnitte gegliedert: Bereitung der wichtigsten Normallösungen; Analyse des Harns; Bestimmung der wichtigsten Blutbestandteile; Nachweis von Blut in den Fäces; Untersuchung des Magensaftes, der Cerebrospinalflüssigkeit und der Milch.

Im Vorwort betont der Autor, daß fast nur solche Verfahren beschrieben wurden, die von ihm und seinen Mitarbeitern und Schülern sorgfältig erprobt

worden sind, und daß auch davon selten mehr als ein Verfahren aufgenommen wurde, vor allem, um dem in der biochemischen Methodik noch nicht bewanderten Benützer des Werkes die oft unangenehme Entscheidung für die eine oder die andere Methode zu ersparen. Ohne an dieser Stelle auf die Besprechung einzelner Methoden näher eingehen zu können oder an der Auswahl derselben Kritik üben zu wollen, sei besonders hervorgehoben, daß alle Verfahren sehr genau, klar und übersichtlich beschrieben sind, so daß auch der Ungeübte und Anfänger die einzelnen Bestimmungen nach dieser Anleitung ohne Schwierigkeit wird ausführen können.

Besonders hervorzuheben und zu beachten ist jedoch die Form des Werkes. Es besteht aus losen, nur einseitig bedruckten Blättern in Groß-Oktav, die für die Bedürfnisse des Laboratoriums auch auf Karton aufgeklebt werden können, die es vor allem gestatten, Blätter mit persönlichen Bemerkungen oder Kopien anderer hierhergehöriger Veröffentlichungen, Blätter mit neuen Arbeitsvorschriften usw. an den entsprechenden Stellen einzufügen. Damit sucht der Autor das rasche Veralten des Buches zu verhindern. Schon eineinhalb Jahre nach Erscheinen der Ausgabe sah sich der Verfasser veranlaßt, ergänzende Blätter zur Technik der biologischen Chemie herauszugeben, die manches, was in der ersten Ausgabe noch fehlte, vervollständigen und eine Reihe neuer Verfahren und Verbesserungen enthalten; u. a. ist eine Reihe von Blättern der Besprechung der Harnsedimente gewidmet, die durch Abbildungen vorteilhaft ergänzt wird. Diese Ergänzungsblätter sind derart, daß man sie ohne Schwierigkeit an den entsprechenden Stellen der ersten Ausgabe einreihen kann. Einzelne neue Blätter sind so bedruckt, daß sie zerschnitten werden können, damit man alte, bereits überholte Arbeitsvorschriften mit solchen Abschnitten überkleben kann. Weitere ergänzende Blätter können das Werk stets auf dem neuesten Stand der Untersuchungstechnik halten. H. Lieb.

Das kleine Lexikon der Technik, ein Auskunftsbuch für jedermann. Von Dr. Ing. Franz Kollmann. Mit 156 Abbildungen im Text und auf Tafeln; Union Deutsche Verlagsgesellschaft, Stuttgart, Berlin, Leipzig. Preis in Leinen geb. RM 9,50.

Für ein knapp gefaßtes, gutes technisches Auskunftsbuch besteht zweifellos ein Bedürfnis, da die Kenntnis mancher technischer Dinge und Vorgänge heute bereits zur Allgemeinbildung gehört. Ein derartiges Lexikon wird nicht nur von dem bildungsbeflissenen Laien mit Erfolg verwendet werden können, auch der Techniker wird infolge der weitgehenden Spezialisierung gewisser Fachgebiete häufig in die Lage versetzt, für die Orientierung über Fragen, die außerhalb seines engeren Fachgebietes fallen, ein Nachschlagwerk zu Rate zu ziehen. Das vorliegende Buch, das, in recht gefälliger Form ausgestattet, etwa 3600 Stichwörter enthält, behandelt dadurch sicher den größten Teil solcher technischer Fragen, die von Wichtigkeit sind. Die Beurteilung, ob die gemachten Angaben auch zutreffend sind, könnte bei dem Umfang des behandelten Stoffes wohl nur durch eine Reihe einschlägiger Fachleute erfolgen. Vom Standpunkt des Chemikers und chemischen Technologen betrachtet, enthält das Buch jedenfalls schwere Mängel und arge Entgleisungen, die den Wert des Buches sehr

vermindern. So heißt es z. B. unter Franzbranntwein (Seite 230): „ursprünglich der in Frankreich aus Wein bereitete Branntwein (z. B. Kognak). Heute versteht man darunter gefärbte Spirituspräparate zum Einreiben". Unter dem Schlagwort Indikatoren (Seite 291) wird gesagt: „sind Farbstoffe (z. B. Methylorange), die schon bei kleinsten Mengen gewisser Stoffe (z. B. Wasserstoff) hervortreten." Unter Phthalsäure wird auf Seite 407 angegeben: „vom Naphthalin abstammende Kristalle, liefern Riechstoffe und chemische Indikatoren". Den angeführten Beispielen von Fehlern ließen sich noch zahlreiche andere anschließen. Der Autor des Buches, offenbar kein Chemiker, hat es zweifellos unterlassen, sein Manuskript von einem zünftigen Fachkollegen durchsehen zu lassen.

Eine andere Beanstandung betrifft die unzulängliche Nennung und Angabe der Leistungen berühmter Techniker. Wenn in einem technischen Lexikon diesbezügliche Daten eingeführt werden, so muß eine Berücksichtigung auch solcher Forscher erwartet werden, die auf chemisch-technischem Gebiete hervorragende Leistungen aufzuweisen haben. In diesem Buche fehlen u. a. die Namen Bosch, Duisberg und Haber, an deren Bedeutung man doch nicht vorbeigehen kann. Ferner sollten in einem deutschen Lexikon doch die Leistungen von Pionieren der Technik österreichischer Herkunft erwähnt werden; dies ist in dem Buche nicht der Fall. Wenn bei der Nennung des Namens des Grafen Zeppelin für 30 Druckzeilen Text Platz ist, in denen sogar dessen Patrouillenrittes im Jahre 1870 Erwähnung getan wird, der mit Technik wohl nichts zu tun hat, dann hätte doch wenigstens für die Nennung der Österreicher Auer v. Welsbach (Gasglühlicht), Lieben (Verstärkerröhre), Markus (Auto) und Ressel (Schiffsschraube) eine Zeile reserviert bleiben können. F. Feigl.

VARIA.

Unser Altmeister der Mikrochemie, Hofrat Prof. Dr. Friedrich Emich, Graz, feierte am 5. September seinen 75. Geburtstag in aller Rüstigkeit. Aus diesem Anlaß wurden ihm unter anderem auch von der Schriftleitung und vom Verleger der MIKROCHEMIE Glückwunschtelegramme übermittelt.

Universitätsprofessor Dr. Ludwig Kofler, Vorstand des pharmakognostischen Institutes an der Universität Innsbruck, wurde für das Studienjahr 1935/36 zum Rektor dieser Universität gewählt.

Dr. K. Scharrer, Privatdozent an der Fakultät für Landwirtschaft der Technischen Hochschule München, wurde zum nichtbeamteten a.-o. Professor ernannt.

Forschungsexpedition in den Kaukasus. Auf Einladung der Russischen Akademie der Wissenschaften und mit Unterstützung der Wiener Akademie der Wissenschaften wird sich eine von Univ.-Prof. Dr. H. MARK geleitete Forschungsexpedition in den Kaukasus begeben, um dort Untersuchungen über die Anreicherung von schwerem Wasser in Hochregionen über 5000 m anzustellen. Die Kaukasusexpedition wird Ende Juli von Wien abgehen. Die Dauer der Expedition ist auf rund 7 Wochen vorgesehen.

Ausstellung der chemischen Industrie. In New-York wird in der Zeit vom 2.—7. Dezember 1935 im Grand Central Palace die 15. Ausstellung der chemischen Industrien stattfinden. Diese soll die vorangegangenen an Umfang bedeutend übertreffen. Die Ausstellung wird insbesondere eine Schau der neuesten Baustoffe, Verfahren, Apparate und Maschinen bieten, auch eine umfangreiche Unterrichtsschau wird ihr angeschlossen sein.

Die von der Akademie der Wissenschaften vollzogene Wiederwahl von **Hofrat Dr. Hans Molisch,** emerit. o. Prof. der Anatomie und Physiologie der Pflanzen an der Universität, zum Vizepräsidenten ist bestätigt worden.

Prof. Dr. N. Schoorl, Utrecht, wurde zum Vorsitzenden der Niederländischen Pharmakopöe-Kommission ernannt.

Dr. R. Eder, o. Prof. der pharmazeutischen Chemie an der Universität Zürich, **Dr. R. Wasicky,** o. Prof. für Pharmakognosie an der Universität Wien, wurden anläßlich der Hundertjahrfeier der Société de Pharmacie d'Anvers zu Ehrenmitgliedern dieser Gesellschaft ernannt.

Die 48. Hauptversammlung des Vereins deutscher Chemiker in Königsberg (2. bis 7. Juli 1935) wurde in der Königsberger Stadthalle am 3. Juli durch

den Vorsitzenden des Vereins, Prof. Dr. PAUL DUDEN-Frankfurt a. M., eröffnet. Prof. DUDEN gab der Versammlung Kenntnis von einer neuen Stiftung, die dem Verein von der I. G. Farbenindustrie A.-G. zur Verfügung gestellt worden ist. Die dem Andenken des Geheimrats Prof. Dr. DUISBERG gewidmete Stiftung bringt alljährlich ein Stipendium von 1000 RM für denjenigen jungen Chemiker, der in Göttingen, Jena oder München studiert und die beste wissenschaftliche Jahresleistung vollbracht hat. Im Namen des Vereins überreichte der Vorsitzende die Emil-Fischer-Denkmünze an Prof. Dr. A. BUTENANDT-Danzig für dessen Forschungen auf dem Gebiete der Keimdrüsenhormone, die Liebig-Denkmünze erhielten Prof. Dr. K. ZIEGLER-Heidelberg für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Radikale mit dreiwertigem Kohlenstoff und der Synthese vielgliedriger Ringsysteme, sowie Prof. Dr. A. ROTH-Braunschweig für seine Arbeiten auf dem Gebiete der Thermochemie.

In der Fachgruppe für analytische Chemie wurden folgende Vorträge gehalten:

Dr. K. BLUMRICH, Frankfurt a. M.-Höchst: „Einige calorimetrische Methoden."

Dr. H. HOHN, Erlangen: „Chemische Analysen mit dem Polarographen."

Dr. W. SEIDEL, Leverkusen: „Studien mit dem Polarographen."

Dr. J. KRÖNERT, Berlin: „Einige neue elektro-physikalische Meßmethoden in der analytischen Chemie."

Prof. Dipl.-Ing. E. DEISS und W. BÖHM, Berlin-Dahlem (vorgetragen von E. DEISS): „Die Korrosionen an verzinkten Stahlwaren und an Zinkblechteilen (Zinkblechabdeckung, Rinnen) und die Erkennung ihrer Ursachen."